ZEITSCHRIFT

36417

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN UPSALA, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN INNSBRUCK, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

SECHSTER BAND

MIT DEM BILDNIS VON JOHN DALTON,

1 TAFEL UND 42 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1890.

Inhalt des sechsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 1. August 1890.

Seite

A. Horstmann, Über die Beteiligung fester Körper an dem chemischen Gleichgewicht 1

A. Krause u. *V. Meyer*, Einige Versuche über Dampfdichtebestimmung . . 5

S. U. Pickering M. A. F. R. S., Die vermeintlichen Alkoholhydrate. (Mit 1 Textfigur) 10

W. Nernst, Über ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung . . 16

W. Nernst, Ein osmotischer Versuch. (Mit 1 Holzschnitt) 37

N. Menschutkin, Über die Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der Amine. Zweiter Teil: Über den Einfluss des chemisch indifferenten flüssigen Mediums auf die Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden 41

G. Magnanini, Über das Verhalten des Mannits gegen Borsäure. (Mit 3 Figuren im Text) 58

W. Ostwald, Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände . . 71

Referate: 1. F. Osmond: Über die Wirkung fremder Stoffe im Stahl und Eisen; Beziehung zwischen ihrem Atomvolum und den allotropischen Umwandlungen des Eisens. — 2. L. Poincaré: Über galvanische Elemente mit geschmolzenen Salzen und über die thermoelektrischen Kräfte an der Berührungsstelle eines Metalles und eines geschmolzenen Salzes — 3. Berthelot u. Engel: Thermische Untersuchungen über die allotropischen Zustände des Arsens. — 4. J. Moutier: Über die Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak. — 5. Ph. Barbier u. L. Roux: Untersuchungen über die Dispersion wässeriger Lösungen. — 6. Ph. Barbier u. L. Roux: Über den molekularen Zuwachs der Dispersion von Salzlösungen. — 7. J. Fogh: Über die Bildung des Bleithiosulfats. — 8. J. Fogh: Zersetzung des Bleithiosulfats durch die Wärme. Bleitrithionat. — 9. J. Fogh: Über Doppelverbindungen von Natrium- und Bleithiosulfat. — 10. J. Fogh: Wirkung des Natriumthiosulfats auf Silbersalze. — 11. J. Ossipoff: Über den Hydratationswert des Maleïnsäureanhydrids. — 12. J. A. Müller: Die Dissociation der Chlorhydride der Amine und der Salze der Fettsäuren in Lösungen. — 13. D. Berthelot: Über die elektrische Leitfähigkeit des Phenols und der Oxybenzoësäuren. — 14. B. Walter: Über die Brechungskoeffizienten der Salzlösungen. — 15. Ph. A. Guye: Einfluss der chemischen Konstitution der Kohlenstoffverbindungen auf den Sinn und Wert ihres Drehvermögens. — 16. H. Deslandres: Fundamentale Eigenschaft, welche beiden Klassen der Spektra gemein ist. Unterscheidende Merkmale beider Klassen. Periodische Änderungen nach drei Parametern. — 17. Berthelot u. André: Über die Bildungswärme und die Reaktionen des Hydroxylamins oder Oxyammoniaks. — 18. J. J. Kanonnikow: Über die Wechselbeziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungsvermögen chemischer Verbindungen. — 19. J. Schröder: Bemerkungen zum Aufsatz Carnelleys: Über die Löslichkeit der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln. — 20. A. Kanonnikow: Über die spezifische Drehung der Weinsäure und ihrer Salze. — 21. A. Sabanejew: Kryoskopische Unter-

Seite

suchung einiger Kolloide. — 22. A. Potilitzin: Über die Geschwindigkeiten der Zersetzung von Calciumchlorat beim Erhitzen. — 23. P. Chrustschow: Über die gegenseitige Verdrängung der Säuren. — 24. P. Lasarewa: Über die gegenseitige Verdrängung der Haloide. — 25. P. Lasarewa: Über die Verdrängung des Wasserstoffs aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Haloide in Gegenwart von Haloidsalzen. — 26. B. Lepsius: Über die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper und die Benutzung desselben zu Demonstrationen. — 27. L. Sohncke: Die schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Öltropfens. — 28. O. Wiener: Stehende Lichtwellen und die Schwingungsvorrichtung polarisierten Lichtes. — 29. A. Gockel: Über den Sitz der Veränderlichkeit galvanischer Elemente mit der Temperatur. — 30. A. Walter: Über einige neuere Ansichten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie. — 31. J. F. Eykman: Über die Umwandlung von Allyl- in Propenylbenzolderivate, ihre Dispersion und Refraktion. — 32. G. C. Schmidt: Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser. — 33. Clarence L. Speyers: Die elektromotorische Kraft der Metallsalze. — 34. B. Galitzine: Über das Daltonsche Gesetz. — 35. F. Paschen: Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber. — 36. H. Lescoeur: Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Stoffe. — 37. J. Ossipow: Über die Verbrennungswärme einiger organischer Isomeren. — 38. Berthelot: Neue Beobachtungen über die gegenseitigen Veränderungen zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen. — 39. H. Pellat: Über die Potentialdifferenz zwischen Elektroden und Elektrolyten, und über die Polarisation. — 40. W. Hallock: Das Fliessen fester Körper oder das Verhalten fester Körper unter hohem Druck. — 41. Sp. U. Pickering: Die Natur der Lösung, dargelegt durch das Studium der Dichte, elektrischen Leitfähigkeit, Wärmekapazität, Lösungswärme und Wärmeausdehnung der Lösungen von Schwefelsäure. — 42. P. Plessner: Über die Abhängigkeit des Magnetismus der Salze einiger Metalle der Eisengruppe von der Temperatur. — 43. A. Miethe: Zur Aktinometrie astronomisch-photographischer Fixsternaufnahmen. — 44. A. Classen: Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts. — 45. E. H. Keiser: Über die Synthese der Fumarsäure. — 46. W. Hallwachs: Vorlesungsversuch zum Nachweis der luftelektrischen Erregung 83

63. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte 96

Heft 2.

Ausgegeben am 26. August 1890.

Wl. Kistiakowsky, Die wässerigen Lösungen von Doppelsalzen. (Mit 4 Figuren im Text) 97

G. Tammann, Über die Isomerie der Metaphosphate 122

W. Timofejew, Über die Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Alkohol. (Mit einer Textfigur) 141

Ad. Blümcke, Über den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe. (Mit 5 Figuren im Text) 153

L. Buchkremer, Über die beim Mischen von zwei Flüssigkeiten stattfindende Volumänderung und deren Einfluss auf das Brechungsvermögen. (Mit Tafel I) 161

M. Planck, Über den osmotischen Druck 187

Referate: 47. Crum Brown: Eine neue Synthese von Dicarbonsäure. — 48. W. Müller-Erzbach: Die Verdampfung als Mittel der Wärmemessung. — 49. R. Nasini: Über die Natur des osmotischen Druckes. — 50. Sp. U. Pickering: Die Natur der Lösungen, beleuchtet durch die Erstarrungspunkte der Schwefelsäurelösungen. — 51. C. T. Heycock u. F. H. Neville: Die Molekulargewichte der Metalle in Lösung. — 52. K. Wirtz: Über eine Anwendung des Wasserdampfkalorimeters zur Bestimmung von Verdampfungswärmen. — 53. W. Ramsay: Stickstofftrioxyd u. -hyperoxyd. — 54. T. E. Thorpe u. A. E. Tutton: Phosphorigsäureanhydrid. — 55. O. Lehmann: Über tropfbarflüssige Krystalle. — 56. F. Kehrmann: Über den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Prozess. 190

Heft 3.

Ausgegeben am 30. September 1890.

Seite

J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. IV. Über Morphotropie. (Mit 2 Figuren im Text) 193

G. Tammann, Über das Leitvermögen von Niederschlagsmembranen. (Mit 1 Textfigur) 237

A. A. Noyes, Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociierten Körpern. (Mit 1 Holzschnitt) 241

E. Riecke, Beiträge zu der von Gibbs entworfenen Theorie der Zustandsänderungen eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systems 268

E. J. Dragoumis, Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Bestimmung der Ausdehnung von Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen 281

Referate: 57. O. Lehmann: Einige Verbesserungen des Krystallisationsmikroskops. — 58. E. Bamberger: Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme. — 59. E. A. Schneider: Über die relative Basicität der Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums. — 60. T. Costa: Über das Molekulargewicht und das Refraktionsvermögen des Schwefeldichlorids. — 61. L. Graetz: Über Elektrizitätsleitung fester und geschmolzener Salze. — 62. W. Voigt: Über die elastische Symmetrie des Dolomit. — 63. G. P. Grimaldi: Über den galvanomagnetischen Strom im Wismut. — 64. Max Planck: Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte. — 65. Leo Arons: Beobachtungen an elektrisch polarisierten Platinspiegeln. — 66. J. Gill: Über die Wärmewirkungen des elektrischen Stromes an der Grenze zwischen Metallen und Flüssigkeiten 285

Heft 4.

Ausgegeben am 28. Oktober 1890.

R. Bader, Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehung zur Zusammensetzung und Konstitution derselben 289

H. J. Hamburger, Die isotonischen Koeffizienten und die roten Blutkörperchen 319

F. Stohmann, Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen 334

J. Hertz, Über die Molekulargrösse von Schwefel, Phosphor und Jod in Lösungen 358

A. A. Trussewitsch, Über die Bestimmung der Oberflächenspannung der Halogene 360

Referate: 67. S. M. Jörgensen: Zur Konstitution der Kobaltbasen. — 68. W. M. Burton und L. D. Vorce: Das Atomgewicht des Magnesiums, bestimmt durch die Zusammensetzung seines Oxyds. — 69. J. W. Mallet: Revision des Atomgewichts des Goldes. — 70. W. A. Noyes: Das Atomgewicht des Sauerstoffs. — 71. F. Pullinger: Die Wirkung des Zinks auf verdünnte Schwefelsäure. — 72. H. Brückner: Über die innere Reibung von Salzlösungen. — 73. F. Stohmann: Kalorimetrische Untersuchungen. 21. Abhandlung: Über die Beziehungen der Wärmewerte der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe. — 74. H. Skraup: Über den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure. — 75. G. Bügelmann: Über eine neue katalytische Erscheinung, und über den Dimorphismus des Baryts. — 76. J. M. Weeren: Atomgewichtsbestimmung des Mangans. — 77. A. Pedler: Die Wirkung von Chlor auf Wasser im Licht. — 78. Sp. M. Pickering: Die Theorie des osmotischen Druckes und ihre Bedeutung für die Natur der Lösungen. — 79. J. Stefan: Die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion. — 80. R. Nasini: Die Analogie zwischen der Materie im gasförmigen Zustande und im Zustande verdünnter Lösungen. — 81. E. Warburg: Zur Theorie der galvanischen Polarisation, insbesondere der kapillarelektrischen Erscheinungen. — 82. F. Paschen: Eine Lösung des Problems der Tropf-

Seite

elektroden. — 83. F. Streintz und G. Neumann: Beiträge zur Theorie des Sekundärelementes. — 84. G. Magnanini: Elektromotorische Kräfte von Metallen in verschiedenen Elektrolyten. — 85. Ph. A. Guye: Über die Konstante b der Gleichung von van der Waals. — 86. Derselbe: Der kritische Koeffizient und die Molekularkonstitution der Stoffe beim kritischen Punkt. — 87. R. v. Helmholtz † und F. Richarz: Über die Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf den Dampfstrahl und über die Dissociation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs. — 88. L. Poincaré: Über die Polarisation der Elektroden. — 89. Berthelot und André: Verbrennungswärme der wichtigsten Stickstoffverbindungen des Tierkörpers und ihre Rolle bei der Entwickelung der tierischen Wärme. — 90. E. Doumer: Über die molekularen Brechungsvermögen gelöster Salze. — 91. D. Berthelot: Über die Leitfähigkeit der Verbindungen des Ammoniaks und Anilins mit den Oxybenzoësäuren. — 92. Ph. Barbier und L. Roux: Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen (Alkohole der Fettreihe). — 93. Ph. A. Guye: Über die Bestimmung des Molekulargewichtes beim kritischen Punkt. — 94. A. Joly: Über die Chlorosalze des Iridiums und das Atomgewicht dieses Elements. — 95. A. Recoura: Über die isomeren Zustände des Chrombromids. — 96. Berthelot: Über die isomeren Inosite und ihre Umwandlungswärme. — 97. E. H. Amagat: Änderung der Elastizität des Glases mit der Temperatur. — 98. C. Matignon: Bildungswärme der Harnsäure und der Alkaliurate. — 99. Berthelot und Matignon: Verbrennungswärme einiger schwefelhaltiger Verbindungen. — 100. Dieselben: Untersuchungen über einige Zuckerarten. — 101. G. Charpy: Über die Messung der Dampfdrucke von Lösungen. — 102. A. Calson: Über die Gesetze von Berthollet. — 103. Berthelot: Neue Untersuchungen über die relative Beständigkeit der Salze für sich und in wässeriger Lösung. Anilinsalze. — 104. Berthelot und Fogh: Bildungswärme einiger Amide. — 105. Ph. Barbier und L. Roux: Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen. Äther. — 106. Dieselben: Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen. Fette Säuren. — 107. P. Charbot: Über das Drehvermögen des Kampfers in verschiedenen Ölen. — 108. G. Massol: Über die Malonate des Lithiums. Über das Silbermalonat. — 109. G. Chesneau: Über die Teilung des Schwefelwasserstoffs zwischen den Metallen zweier gelöster Salze. — 110. A. Colson: Reaktionen der Salze der Alkaloide. — 111. Berthelot: Gleichgewichte und gegenseitige Verdrängung der flüchtigen Basen. — 112. H. Januschke: Die Gesetze des Oberflächendruckes und der Oberflächenspannung in elementarer Darstellung. — 113. M. Siegfried: Über Hämoglobin. — 114. L. Henry: Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen. — 115. V. Bindel: Spezifische Gewichte, spezifische Wärmen und Lösungswärmen übersättigter Salzlösungen. — 116. C. Barus: Das Volum der Flüssigkeiten und seine Beziehung zu Druck und Temperatur. — 117. M. E. Mathias: Über die latente Wärme der verflüssigten Gase. — 118. J. Fogh: Untersuchungen über einige metallische Hyposulfite. — 119. Fr. Rüdorff: Zur Konstitution der Lösungen. — 120. O. Schall: Zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck. — 121. A. Wohl: Zur Kenntnis der Kohlehydrate. I. — 122. R. Löwenherz: Über die Molekularrefraktion der Nitrate. — 123. Meyer Wildermann: Die Siedetemperaturkurven der Körper sind eine Funktion ihrer chemischen Natur. Einfache Regel zur Bestimmung der Siedepunkte organischer Körper bei vermindertem Druck. — 124. E. Fischer: Über die optischen Isomeren des Traubenzuckers, der Gluconsäure und der Zuckersäure. — 125. F. Stohmann und H. Langbein: Kalorimetrische Untersuchungen. 22. Abhandlung. Über die Fette und einige Fettsäuren 362

Bücherschau: Ira Remsen: Anorganische Chemie. — J. M. Eder: Ausführliches Handbuch der Photographie. Band 1. 2. Aufl. Lieferung 1 u. 2. — Bechholds Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin. Ca. 10 Lieferungen. Erste Lieferung. 383

Heft 5.

Ausgegeben am 28. November 1890.

M. Le Blanc und *A. A. Noyes*, Über vermehrte Löslichkeit. Anwendung der Gefrierpunktsbestimmungen zur Ermittelung der Vorgänge in Lösung 385

G. Ciamician, Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation 403

Seite

Ad. Blümcke, Über den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen. (Mit 2 Textfiguren) 407

Ed. Riecke, Spezielle Fälle von Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systemes. (Mit 3 Figuren im Text) . . . 411

Ed. Riecke, Über stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels. (Mit 1 Figur im Text) 430

E. Beckmann, Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode. (Mit 6 Holzschnitten) 437

L. Boltzmann, Die Hypothese van't Hoffs über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie 474

Heft 6.

Ausgegeben am 31. Dezember 1890.

J. W. Doyer, Zur Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten 481

H. Fulda, Über die Sulfurierung des Chinolins und des Phenols. (Mit 10 Text-Figuren) 490

R. Gartenmeister, Die Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution 524

R. Loewenherz, Über die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen 552

E. Riecke, Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse 564

W. Nernst, Über eine neue Verwendung des Gefrierapparates zur Molekulargewichtsbestimmung 573

E. Heilborn, Über den Zusammenhang der kritischen Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Konstitution 578

W. Timofejew, Über die Ausströmung der Gase durch eine enge Öffnung bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 1 Text-Figur) 586

Referate: 126. J. Seyffart: Über eine Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion zirkular polarisierender Substanzen. — 127. P. Drude: Bemerkung zu der Arbeit des Herrn O. Wiener: Stehende Lichtwellen und die Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes. — 128. F. Richarz: Über das Leidenfrostsche Phänomen an den Elektroden, den Widerstand von Zersetzungszellen und die galvanische Polarisation. — 129. G. Vicentini: Die Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts in der Nähe des Schmelzpunktes. Untersuchung der Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts nach der hydrostatischen Methode. — 130. L. Schneider: Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser). — 131. A. Patridge: Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Kadmium. — 132. W. C. Brögger: Über die morphotropischen Beziehungen des Pinakiolith und des Trimerit zu verwandten Mineralien. — 133. A. Grünwald: Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspektrum von B. Hasselberg und die Struktur des Wasserstoffs. — 134. F. Bauke: Die Raoultsche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung und ihr Nutzen für die chemische Forschung. — 135. G. W. Kahlbaum: Über die Messung der Dampfspannungen nach der statischen und dynamischen Methode. — 136. L. Poincaré: Untersuchungen über geschmolzene Elektrolyte. — 137. J. Joly: Über eine Methode zur Bestimmung der absoluten Dichte eines Gases. — 138. Orme Masson: Über die Beziehung zwischen den Siedepunkten, Molekularvolumen und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten. — 139. Sydney Young: Über die Beziehung zwischen den Siedepunkten, Molekularvolumen und chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten. — 140. A. J. A. Prange: Über einen allotropischen Zustand des Silbers. — 141. F. Paschen: Elektromotorische Kräfte an der Grenzfläche chemisch gleicher Salzlösungen von verschiedener Konzentration. — 142. Derselbe: Eine Metallkontaktpotentialdifferenz. — 143. O. Loew: Katalytische Spaltung des salpetrigsauren Ammoniaks. — 144. J. Trötsch: Über den Einfluss des Krystallwassers auf die elektrische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen. — 145. E. Wiedemann: Optische Notizen. Über die Farbe des Jodes. — 146. J. H. Long: Über die Zirkularpolarisation einiger Tartrate 590

Seite

Bücherschau: A. Fock: Krystallographisch-chemische Tabellen. — L. Meyer: Grundzüge der theoretischen Chemie. — Th. Liebisch: Physikalische Krystallographie. — H. Amsel: Leitfaden für die Darstellung chemischer Präparate. — A. Fuhrmann: Naturwissenschaftliche Anwendungen der Integralrechnung. — W. Dittmar: Chemical Arithmetic. Part. I. — V. Meyer und P. Jacobson: Lehrbuch der anorganischen Chemie. I. Band. 1. Hälfte 599

Autoren-Register zum V. u. VI. Band 603

Sach-Register zum V. u. VI. Band 610

Über die Beteiligung fester Körper an dem chemischen Gleichgewicht.

Von

A. Horstmann

in Heidelberg.

Van't Hoffs hochinteressante Abhandlung über „feste Lösungen" in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift (**5**, 322), wird zweifellos auf dem Gebiete der chemischen Dynamik nach verschiedenen Richtungen aufklärend wirken. Unter Anderm scheint mir, dass durch die ausgesprochenen Ansichten neues Licht auf eine Frage geworfen wird, welche mich vor Jahren lebhaft beschäftigte. Die Erfahrung hat bekanntlich gelehrt, dass die relative Menge fester Körper allgemein keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht ausübt, oder, wie man sich auch auszudrücken pflegt, dass die wirksame Masse fester Körper konstant erscheint. Es ist nun von mir und anderen wiederholt darauf hingewiesen worden, dass dieses Resultat im Widerspruch steht mit der kinetischen Hypothese, durch welche man alle sonstigen Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts nach Pfaundler in sehr anschaulicher Weise erklären kann. Wenn z. B. Kohlendioxyd mit einem Gemisch von Calciumcarbonat und Calciumoxyd in Berührung steht, so sollte man annehmen, das mehr CO_2-Molekeln von der Mischung aufgefangen und festgehalten werden, wenn die relative Menge des Calciumoxyds zunimmt, und dass gleichzeitig weniger ausgesandt werden, wenn die Menge des Carbonats abnimmt. Es scheint darnach, als müsste die Gleichgewichtsspannung des Kohlendioxyds mit fortschreitender Zersetzung des Carbonats kleiner werden. Eine solche Abnahme wird aber thatsächlich nicht beobachtet, in Übereinstimmung mit dem angeführten allgemeinen Satze. Die Gleichgewichtsspannung erweist sich merklich unabhängig von dem Mengenverhältnis der beiden festen Körper; ich konnte dies namentlich in dem analogen Falle des Chlorsilberammoniaks in weitem Umfange mit aller Sicherheit konstatieren.[1])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 749. 1876.

Diesen Widerspruch glaubt Ostwald („Grundriss" S. 321) durch eine eingehendere Betrachtung beseitigen zu können. Seine Ausführungen entbehren aber jedenfalls der einfachen Anschaulichkeit, welche sonst den Vorzug der kinetischen Hypothese ausmacht. Ich möchte daraus nur das Zugeständnis entnehmen, dass der Mechanismus des Gleichgewichts in den fraglichen Fällen verwickelter angenommen werden muss, als es auf den ersten Blick scheint. Es wird sich zeigen, dass van't Hoffs Ansichten zu einem ähnlichen Schluss zwingen.

Die thermodynamische Gleichgewichtstheorie schien mir seiner Zeit besser verträglich mit den in Rede stehenden Thatsachen. Die thermodynamische Funktion, welche für das Gleichgewicht massgebend ist, die Entropie oder die freie Energie, kann in Bezug auf einen festen Körper bei konstanter Temperatur als konstant angesehen werden, und daraus folgt alsdann, dass die Menge des festen Körpers ohne Einfluss auf das Gleichgewicht sein wird; derselbe übt keine Massenwirkung aus.

Ich hatte jedoch bereits angedeutet, dass dieser Schluss noch an eine weitere Voraussetzung geknüpft ist, sobald mehr als ein fester Körper an dem chemischen Gleichgewicht teilnimmt. Ich bemerkte,[1]) dass „der Gleichgewichtsdruck (der Kohlensäure z. B. über teilweise zersetztem Calciumcarbonat) unabhängig sein wird von dem Grad der Zersetzung (d. h. von der relativen Menge der festen Körper), wenn der teilweise zersetzte Körper sich chemisch und physikalisch nicht anders verhält als ein mechanisches Gemenge des unzersetzten Körpers mit dem festen Zersetzungsprodukte." Entsprechendes gilt selbstverständlich in allen ähnlichen Fällen.

Die Möglichkeit einer andern Annahme zu erwähnen, habe ich damals nicht gewagt. Nun hat aber van't Hoff diese andere Annahme ausgesprochen und mit gewichtigen Argumenten gestützt. Feste Körper können miteinander eine Art von Lösung bilden, in welcher sich die Bestandteile nicht mehr verhalten wie in einem rein mechanischen Gemenge. Die Eigenschaften der Bestandteile solcher fester Lösungen erscheinen veränderlich mit dem Zusammensetzungsverhältnis, nach ähnlichen Gesetzen wie in flüssigen Lösungen. Dies gilt namentlich auch für die Entropie, welche den Einfluss auf das Gleichgewicht bestimmt. Es müsste also z. B. in dem Falle des Calciumcarbonats der Gleichgewichtsdruck von dem Mengenverhältnis der festen Körper abhängig sein, wenn diese wirklich eine feste Lösung mit einander bilden können.

[1]) a. a. O. S. 758.

Die thermodynamische Gleichgewichtstheorie geräth durch van't Hoffs Annahme in denselben Widerspruch mit der Erfahrung wie die kinetische Hypothese.

Ein Ausweg eröffnet sich nun aber durch die Bemerkung van't Hoffs, dass die gegenseitige Löslichkeit fester Körper voraussichtlich, im Gegensatze zu der vollkommenen Mischbarkeit gasförmiger Stoffe, im allgemeinen eng begrenzt sein wird. Zwei feste Körper A und B werden in der Regel zwei gesättigte Lösungen mit einander bilden, die eine mit wenig B in viel A, die andere mit wenig A in viel B gelöst. Unter diesen Umständen muss aber das Gleichgewicht, wie leicht einzusehen ist, in weiten Grenzen unabhängig von dem Mengenverhältnis der festen Körper erscheinen.

Bleiben wir bei dem Beispiel der Zersetzung des Calciumcarbonats und nehmen an, dass aus $CaCO_3$ und CaO zwei Lösungen I und II entstehen: I mit a Proz. CaO in 100 $CaCO_3$, und II mit b Proz. $CaCO_3$ in 100 CaO, wo a und b klein sein sollen, so muss über diesen beiden Lösungen, die neben einander bestehen können, nach einem bekannten Satze der Thermodynamik die Spannung des Kohlendioxyds gleichgross sein. Diese gemeinsame Spannung nun ist es, die wir messen, und es ist klar, dass dieselbe konstant bleiben muss, solange die beiden festen Lösungen zugleich vorhanden sind, wie auch sonst das Mengenverhältnis der festen Körper wechseln möge. Denn wenn Kohlendioxyd hinweggenommen oder zugeführt wird, so kann nur die relative Menge der beiden Lösungen sich ändern; die Zusammensetzung derselben aber bleibt konstant, und darum auch die gemeinsame Gleichgewichtsspannung.

Dies gilt, solange im Ganzen mehr als b Proz. $CaCO_3$ und mehr als a Proz. CaO vorhanden sind. Erst ausserhalb dieser Grenzen, d. h. also, wenn nahezu alles Carbonat zersetzt oder alles Calciumoxyd mit Kohlensäure gesättigt ist, kann sich ein anderes Verhalten zeigen. Es existiert alsdann nur noch eine der beiden Lösungen, und deren Konzentration ist jetzt veränderlich; sie kann von a resp. b bis auf 0 abnehmen. In diesem Intervall wird daher auch die Gleichgewichtsspannung veränderlich sein müssen. Je geringer aber die gegenseitige Löslichkeit der beiden festen Körper ist, desto kleiner wird dieses Intervall veränderlicher Spannung. Bei meinen Versuchen mit Chlorsilberammoniak hat sich keine derartige Veränderlichkeit nachweisen lassen, trotzdem meine Aufmerksamkeit auf diese Frage gerichtet war. Die gegenseitige Löslichkeit von Chlorsilber und seinen Ammoniakverbindungen muss also sehr gering angenommen werden. Ob in andern ähnlichen

Fällen vielleicht die Löslichkeit der betreffenden festen Körper gross genug ist, um den nach van't Hoffs Annahme zu erwartenden Einfluss veränderlicher Konzentration der festen Lösung auf das Gleichgewicht nachzuweisen, müssen weitere Versuche entscheiden.[1])

Die gegebene thermodynamische Erklärung dürfte in allen Fällen anwendbar sein, wo sich ein solcher Einfluss nicht zeigt. Denn wenn man überhaupt die Möglichkeit fester Lösungen zugesteht, — und van't Hoffs Argumente sprechen eindringlich genug —, so wird man absolute Unlöslichkeit nirgends voraussetzen können. Spurenweise Löslichkeit genügt aber bereits für die obigen Schlussfolgerungen.

Auf die Bildung fester Lösungen und auf deren Eigenschaften werden schliesslich auch die erwähnten Schwierigkeiten zurückzuführen sein, welche sich einer Erklärung der Gleichgewichtserscheinungen im Falle fester Körper durch die kinetische Hypothese entgegenstellen.

[1]) Anmerkung: Die Löslichkeit im festen Zustande ist nach van't Hoff am grössten zwischen isomorphen Salzen, wo sie zuweilen bis zur Mischbarkeit in allen Verhältnissen geht. Dadurch erklärt sich ungezwungen die von Hauer und Rüdorff beobachtete Thatsache, dass die Zusammensetzung der wässerigen Lösung, die mit einem Gemisch isomorpher Salze im Gleichgewicht sein kann, von dem Mengenverhältnis der festen Salze abhängig erscheint. Duhem hat eine andere Erklärung gegeben, indem er die nicht sehr wahrscheinliche Annahme macht, dass äquivalente Mengen isomorpher Salze unter gleichen Umständen, im festen und ungelösten Zustande, identisch gleiches thermodynamisches Potential haben (Le Potential thermodyn. S. 166).

Einige Versuche über Dampfdichtebestimmung.

Von

Albert Krause und **Victor Meyer.**

Vor einiger Zeit[1]) berichteten Robert Demuth und der Eine von uns über eine Methode zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur. In diesem Verfahren wurden zwei wesentliche Verbesserungen für die gewöhnliche Gasverdrängungsmethode durchgeführt, nämlich die Anwendung von Wasserstoff anstatt Luft als Sperrflüssigkeit, ferner das Bewirken einer sehr raschen Ausbreitung und Verdampfung der Substanz, welche, wenn fest, in Stäbchenform, wenn flüssig, in Eimerchen aus Woodschem Metall angewandt wird.

Wir haben im weiteren Verfolg unserer Arbeit noch eine Anzahl von Versuchen angestellt, über welche wir im Nachfolgenden berichten.

Versuche mit anderen Gasen.

Da manche Substanzen (wie z. B. Schwefel) die Anwendung von Wasserstoff ausschliessen, schien es uns wichtig, auch Versuche auszuführen, bei welchen andere Gase als Sperrflüssigkeiten dienen. Es zeigte sich, dass man auch mit diesen recht gute Resultate erhält, wenngleich die Verdampfung erheblich langsamer vor sich geht. Es ist daher, wo es angeht, immer der Wasserstoff vorzuziehen; wo es nötig ist, kann man aber auch ohne Bedenken mit Luft, Stickstoff oder Kohlensäure arbeiten.

Versuche mit Luft.

Xylol 40° unter dem Siedepunkte. Versuche im Wasserdampfe; Siedepunkt des benutzten Xylols 140°; Eimerchen aus Legierung.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0427 g	9·6 ccm	747 mm	17°
II.	0·0421 g	9·3 ccm	747 mm	17°.

	berechnet	gefunden	
Dichte	3·68	3·80	3·87

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23,** 311. 1890.

p-Nitrotoluol 33° unter dem Siedepunkte. Versuch in Nitrobenzoldampf (205°). Siedepunkt des Nitrotoluols 238°. Substanz als Stäbchen angewandt.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0664 g	11·6 ccm	747 mm	16·5°
II.	0·0593 g	10·6 ccm	747 mm	16·5°.

	berechnet	gefunden	
Dichte	4·75	4·88	4·77

Versuche in Kohlensäure.

Von besonderem Interesse war es, durch Versuche festzustellen, welchen Einfluss viel schwerere Gase auf die Verdampfung ausüben würden. Am geeignetsten schien uns die Kohlensäure. Die Dichtebestimmungen, welche wir in einer Atmosphäre dieses Gases ausführten, lieferten ebenfalls der Theorie nahekommende Werte. Die verdrängte Kohlensäure wurde über Quecksilber aufgefangen und zwar in einer oben mit Zuleitungsrohr und Glashahn versehenen U-förmigen Röhre, bei welcher, abweichend von dem Verfahren beim Arbeiten mit Wasser als Sperrflüssigkeit, das Gas von oben eingeleitet wurde. Durch einen verschiebbaren Scheidetrichter, der mittels eines Kautschukschlauches mit dem kommunizierenden Röhrenpaar in Verbindung stand und ebenfalls Quecksilber enthielt, wurde der Druck immer gleich demjenigen der Atmosphäre gehalten. Das Gasmessrohr befand sich in einem mit fliessendem Wasser auf konstanter Temperatur gehaltenen Mantel.

Xylol im Wasserdampfe; Eimerchen aus Legierung.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0468 g	10·4 ccm	750 mm	14°
II.	0·0461 g	10·3 ccm	750 mm	15°

	berechnet	gefunden	
Dichte	3·68	3·71	3·70

p-Nitrotoluol im Nitrobenzoldampfe. Substanz als Stäbchen angewandt.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0573 g	9·7 ccm	747 mm	16·5°
II.	0·0538 g	9·5 ccm	747 mm	17°.

	berechnet	gefunden	
Dichte	4·75	4·90	4·73

Versuche mit Essigsäure.

Von grossem Interesse mussten Versuche mit Essigsäure nach unserem Verfahren erscheinen, da diese Säure bekanntlich nach den Versuchen von Cahours[1]) den theoretischen Wert erst bei 250° zeigt,

[1]) Compt. rend. **91**, 54.

während man unterhalb dieser Temperatur grössere Werte erhält. Wie zu erwarten war, — zumal nach den bekannten schönen Untersuchungen Horstmanns — fanden wir, dass man schon bei weit niedrigerer Temperatur (160°) normale Werte erhalten kann. Eine Anzahl von Parallelversuchen, bei noch niedrigerer Temperatur angestellt, bezweckte, eine vollständigere Vergleichung unserer Beobachtungen mit denjenigen von Cahours zu ermöglichen.

1) Versuch im Wasserdampf (100°). Eimerchen aus Legierung.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0305 g	9·9 ccm	747 mm	19·5°
II.	0·0310 g	10·1 ccm	748 mm	15·5°

Dichte 2·67 2·60.

2) Im Ölbad, Temperatur 125°. Eimerchen aus Legierung.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0241 g	8·1 ccm	746 mm	14°
II.	0·0290 g	10·3 ccm	746 mm	16°

Dichte 2·51 2·42.

3) Im Ölbad, Temperatur 140°. Eimerchen aus Glas.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0299 g	11·1 ccm	748 mm	15·5°
II.	0·0267 g	10·1 ccm	748 mm	16°

Dichte 2·28 2·26.

4) Im Ölbad, Temperatur 160°. Eimerchen aus Glas.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0285 g	11·5 ccm	748 mm	17·5°
II.	0·0282 g	11·1 ccm	748 mm	18°

Dichte 2·12 2·18.

5) Im Ölbad, Temperatur 190°. Eimerchen aus Glas.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·0250 g	10·1 ccm	747 mm	19°
II.	0·0256 g	10·7 ccm	747 mm	19·5°

Dichte 2·14 2·07.

Folgende Tabelle zeigt den Unterschied zwischen den Resultaten, welche Cahours nach dem Dumasschen Verfahren erhalten, und den nach dem unserigen gewonnenen.

Temp.	Krause und V. Meyer		Cahours	Theorie
100°	2·67	2·60	—	2·08
125°	2·51	2·42	3·20	
140°	2·28	2·26	2·90	
160°	2·12	2·18	2·48	
190°	2·14	2·07	2·30	

Versuche mit Jod in Schwefeldampf.

Im Jahre 1882 machte Troost[1]) die Angabe, dass das Jodmolekül (dessen Dissociation bei hoher Temperatur kurz vorher von V. Meyer sowie von Crafts studiert worden war) schon im Schwefeldampfe bei vermindertem Drucke eine Dissociation erleide. Da weder Crafts noch V. Meyer bei ihren ausgedehnten Untersuchungen unter wechselnden Verdünnungen derartiges jemals beobachtet hatten, so schien es uns von Interesse, den Versuch unter Anwendung des neuen Verfahrens zu wiederholen.

Troost arbeitete nach dem Dumasschen Verfahren unter wechselnder Verdünnung des Dampfes durch Evakuieren. Wir operierten nach dem neuen Verfahren unter Anwendung des Jods in festen Krystallen ohne Eimerchen, in einer Atmosphäre von trockner Luft, da Wasserstoff bei Anwesenheit von Joddampf nicht wohl im Schwefeldampfe angewandt werden durfte. Obwohl auch bei unseren Versuchen eine beträchtliche Verdünnung (mit Luft) stattfand, haben wir doch, wie auch früher der Eine von uns und Crafts, nur die für J_2 berechneten Werte erhalten.

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·1103 g	10·9 ccm	744 mm	21°
II.	0·1065 g	10·5 ccm	743 mm	21°

	berechnet	gefunden	
Dichte	8·78	8·86	8·89

Troost fand 8·7 bei 768 mm, 8·2 bei 67·2 mm, 7·75 und 7·76 bei 48·6 mm, 7·35 bei 34·5 mm Druck.

Versuche mit Schwefel in seinem eignen Dampfe.

Nicht ohne Interesse erschien uns ein Versuch mit Schwefel in seinem eignen Dampfe. Derselbe wurde in einer Atmosphäre von Stickstoff ausgeführt.

Durch die Versuche von Biltz und Beckmann ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass es Moleküle von der Formel S_6 — wenigstens innerhalb eines nachweisbaren Temperaturintervalls — nicht giebt. Nach den schönen Untersuchungen von Beckmann erscheint es viel eher möglich, dass der Schwefel bei niederer Temperatur die Formel S_8 besitzt. Da unser Verfahren ermöglicht, einen jeden Körper bei seinem Siedepunkte und selbst bei erheblich niederer Temperatur zu unter-

[1]) Compt. rend. **91**, S. 55.

suchen, schien es uns nach den umfassenden Arbeiten von Biltz, die aber zu so niederen Temperaturen nicht hinabstiegen, erwünscht, den genannten Versuch anzustellen:

	Subst.	Vol.	Bar.	Temp.
I.	0·1070 g	11·8 ccm	743 mm	19·5°
II.	0·1012 g	11·35 ccm	743 mm	20°

Dichte 7·89 7·78.

Mit der Theorie für irgend eine Formel übereinstimmende Werte konnten hier natürlich nicht erwartet werden, da der Schwefel bei diesen Temperaturen keinerlei Konstanz der Dichte zeigt. Dass der Wert mit der Formel S_7 übereinstimmt, kann nur als zufällig angesehen werden.[1])

[1]) Bei Anlass dieser Versuche möchte ich noch eine Bemerkung zu dem von Demuth und mir beschriebenen Verfahren machen. Die Anwendung fester Substanz in Stäbchenform hat sich allgemein sehr bewährt, doch muss in einem Falle von derselben abgesehen werden: wenn nämlich Substanzen bei einer Temperatur untersucht werden sollen, die sehr hoch über ihrem Schmelzpunkte liegt. In diesem Falle kann es geschehen, dass die Stäbchen bei der Berührung mit dem erwärmten Halse des Apparates an diesen anschmelzen. Das geschah mehrmals, als Naphtalin im Schwefeldampfe untersucht werden sollte. In solchen Fällen müssen also auch feste Substanzen im Eimerchen abgewogen werden, welche, wenn der Versuch unterhalb der Siedetemperatur angestellt werden soll, aus Woodscher Legierung, andernfalls aus Glas bestehen. V. Meyer.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

Die vermeintlichen Alkoholhydrate.

Von

S. U. Pickering M. A. F. R. S.[1])

(Mit einer Textfigur.)

In den Berichten d. d. chem. Ges. von 1886 S. 386 stellte Mendelejeff den ersten Differentialquotienten der Dichten der Schwefelsäure (d. h. das Verhältnis der Änderung der Dichten und der prozentualen Zusammensetzung) durch eine kontinuierliche Kurve dar, später aber, in dieser Zeitschrift **1**, 275, drückte er diese selben Werte durch eine aus fünf von einander unabhängigen geraden Linien bestehende Figur aus und folgerte, dass die Punkte, an welchen die Diskontinuität stattfindet, bestimmten Hydraten entsprechen und daher ihr Vorhandensein beweisen.[2]) Als ich die von Mendelejeff benutzten Werte aufzeichnete, war ich überrascht, zu finden, dass dieselben eine kontinuierliche Kurve anstatt einer diskontinuierlichen geradlinigen Figur bildeten, und deswegen keinen Grund zu dem Schlusse gaben, dass sie das Bestehen gewisser Hydrate in Lösung bewiesen, wiewohl die Existenz ähnlicher Verbindungen durch eine zweite Differentiation von zahlreichen Bestimmungen, die ich selbst gemacht habe, klar dargethan war. Die von Mendelejeff benutzten Werte sowie die Zeichnungen, welche er zu ihrer Veranschaulichung gab, können Chem. Soc. Trans. 1890, S. 81 (siehe auch Chem. Soc. Proc. 1889, S. 87) nachgesehen werden.

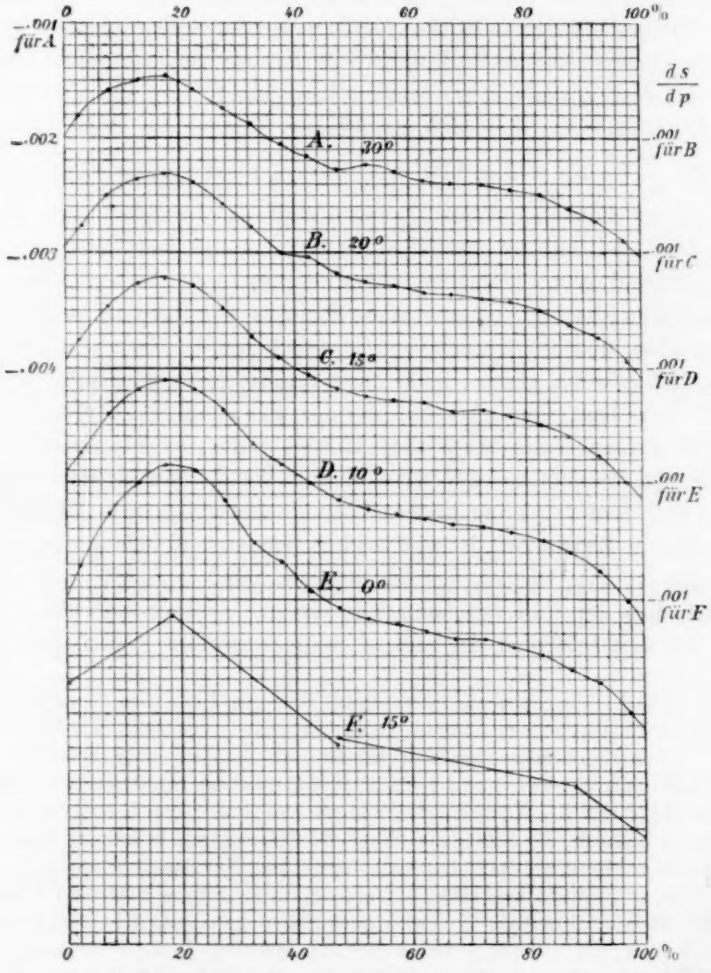
Nachdem ich diese Resultate bei der Schwefelsäure erhalten hatte, schien es mir wünschenswert, Mendelejeffs Werte für Alkohol genauer zu prüfen. In Chem. Soc. Trans. 1887 giebt er auf S. 778 seine eigenen Dichtigkeitsbestimmungen bei 15° und zeigt, dass der erste aus ihnen berechnete Differentialkoeffizient eine geradlinige Figur ergiebt, die er auf S. 780 desselben Journals zur Darstellung bringt. Diese Figur besteht aus vier geraden Linien, die sich bei 17·56%,

[1]) Übersetzt nach dem englischen Manuskript von Dr. M. Le Blanc.

[2]) In den Phil. Mag. **28**, 33 giebt Arrhenius diese beiden Zeichnungen wieder.

46·00 % und 88·46 % Alkohol schneiden und demnach die Existenz der Hydrate $C_2H_6O.12H_2O$, $C_2H_6O.3H_2O$ und $3C_2H_6O.H_2O$ anzeigen.

Die experimentell bestimmten Punkte waren in der Figur, die Mendelejeff gab, nicht vorhanden, als ich sie mir jedoch auftrug, ergaben sie unzweifelhaft eine kontinuierliche krummlinige Figur, welche, wenigstens so viel ich sehen kann, keinen Grund zu einer Zeichnung



bietet, wie sie Mendelejeff gemacht hat. In vorstehender Figur ist *F* eine Wiedergabe von Mendeljeffs Zeichnung und *C* eine Zeichnung der Punkte, welche jene darstellen sollte.

Die andern in derselben Figur gegebenen Linien stellen die von

Mendelejeff bei anderen Temperaturen erhaltenen Werte (Pogg. Ann. **138**, 130) dar und bestätigen gleichfalls, dass das erste Differential krummlinig ist.[1])

Der Schlusssatz von Mendelejeffs Abhandlung (loc. cit. S. 782) zeigt allerdings, dass er seine Hypothese in Bezug auf den Einfluss von in Lösung dissociierten Hydraten (für deren Bestehen der geradlinige Verlauf des ersten Differentials der Dichte als Beweis gegeben war) nicht für vollständig entwickelt hält; aber in Bezug auf den geradlinigen Verlauf des ersten Differentials hat er augenscheinlich keinen Zweifel gelassen, denn keine Aussage kann klarer sein als die folgende: „Die Hypothese betreffend den geradlinigen Verlauf des Differentialkoeffizienten $\frac{ds}{dp}$ ist als richtig bewiesen worden, nicht nur für Lösungen von hundert verschiedenen Salzen, sondern auch für Lösungen von H_2SO_4, NH_3, HCl und anderen ähnlichen Stoffen, und bis jetzt habe ich nicht eine einzige Lösung gefunden, die eine Ausnahme bildet"! Was die Schwefelsäure anlangt, so kann diese Aussage sicherlich nicht angenommen werden, und die Einzelheiten bezüglich der hundert verschiedenen Salze sind, wie ich glaube, noch nicht veröffentlicht worden.[2])

In der That muss Alkohol als der Prüfstein der Hypothese betrachtet werden, denn Mendelejeff sagt selbst, dass „von allen Lösungen die Mischungen von Alkohol und Wasser am meisten studiert sind", und ferner: „keine andere Lösung ausser der von Alkohol und keine andere Eigenschaft ist mit solcher Genauigkeit bekannt . . . . und deswegen ist das Beispiel, das ich gegeben habe, typisch".

Ist dies der Fall, so kann kein Zweifel darüber herrschen, dass seine Schlüsse bezüglich der andern Stoffe verworfen werden müssen.

---

[1]) Diese Linien geben ein interessantes Bild von der Wirkung der Temperatur, wie sie die allgemeinen Änderungen der Krümmung verstärkt. Sie können mit den ähnlichen Ergebnissen verglichen werden, die ich bei der Schwefelsäure erhalten habe (loc. cit. Taf. 1 und 2, S. 184). Zahlreichere Bestimmungen sind von Mendelejeff mit 40—50prozentigen und 86—100prozentigen Lösungen gemacht worden, doch ändert die Einfügung dieser die Zeichnungen in keiner Weise.

[2]) Meine Resultate mit Calciumchlorid- und Calciumnitratlösungen (Proc. Chem. Soc. 1888, S. 35 und 1889, S. 86) scheinen zu zeigen, dass die Beschaffenheit des ersten Differentials in diesen zwei Fällen geradlinig ist. Jedoch waren und sind auch jetzt noch diese Daten nicht zu Mendelejeffs Verfügung.

Crompton (Chem. Soc. Trans. 1888, S. 21) bezieht sich auf die Unterbrechungen der „Mendelejeffschen Kurven" für die Dichtigkeitsänderungen der Salpeter- und Schwefelsäure; hiermit meint er aber die Kurven, welche er (Crompton) aus den Beobachtungen anderer Physiker durch ein mit Mendelejeffs Methode übereinstimmendes Verfahren abgeleitet hat.

Mendelejeff giebt an (loc. cit. S. 781), dass er bereits zwei dieser Hydrate, nämlich $C_2H_6O.12H_2O$ und $C_2H_6O.3H_2O$ in festem Zustande bei niederer Temperatur erhalten habe. Aber diese Mitteilung ist augenscheinlich nur eine vorläufige; denn es wurden weder analytische Einzelheiten noch irgend ein anderer Beweis dafür gegeben, dass diese Körper wirkliche Verbindungen sind, auch hat man seit $2^1/_2$ Jahren nichts mehr davon gehört: und nach meinen eigenen Versuchen hege ich geringes Bedenken, zu behaupten, dass diese Körper nur aus Wasser bestanden, das aus den Lösungen ausgefroren war.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass eine spätere Arbeit die Existenz von Hydraten, die eine fast gleiche Zusammensetzung, wie die von Mendelejeff erwähnten, haben, feststellen wird, denn nach Analogie mit der Schwefelsäure scheinen bestimmte Krümmungsänderungen an den Stellen einzutreten, wo das erste Differential der Dichtigkeiten allgemeine Änderungen in der Richtung zeigt[1]) und daher mochte Mendelejeff nach einer unerlaubten Ausgleichung der Kurve des ersten Differentials in eine Reihe von geraden Linien den Schnittpunkt je zweier von diesen an Punkte allgemeiner Richtungsänderung, und folglich an Punkte spezifischer Krümmungsänderung legen. So fallen die von Mendelejeff erwähnten Hydrate der Schwefelsäure mit einigen wirklich bestehenden zusammen, wiewohl der Beweis, den er für ihr Bestehen geliefert zu haben glaubt, nicht für einen Augenblick angenommen werden kann.

Ich habe sorgfältig Mendelejeffs bei fünf verschiedenen Temperaturen erhaltenen Resultate geprüft, indem ich sie mit einem Kurvenlineal aufzeichnete und sie auf dieselbe Art ein zweites Mal differenzierte, wie meine Ergebnisse mit der Schwefelsäure (loc. cit.), um zu bestimmen, ob irgend ein zufriedenstellender Beweis von der Existenz plötzlicher Krümmungsänderung erhalten werden konnte; jedoch ohne Erfolg. Die Punkte des ersten Differentials waren nicht zahlreich genug, um die genaue Natur der Kurven, welche die verschiede-

[1]) Ich weiss nicht, warum dies so sein sollte oder ob es wirklich so ist, ausser bei den Dichten der Schwefelsäure. Änderungen innerhalb der Hauptrichtung einer Experimental- (nicht ersten Differential-)Kurve fallen sicherlich nicht mit bestimmten Krümmungsänderungen zusammen (s. loc. cit. S. 125).

Nach den Untersuchungen von Dupré und Page (Phil. Trans. **159**, 591) zeigen die Experimentalwerte der Mischungswärme von Alkohol und Wasser, die Siedepunkte ihrer Lösungen, ihre Wärmekapazität und ihre Kapillarität ein Maximum oder Minimum bei 30 Prozent, während ihre Kompressibilität und ihre Ausdehnung durch die Wärme ein Maximum bei ungefähr 40 Prozent zeigen.

nen Teile der Figur bilden, erkennen zu lassen, und selten scheinen mehr als vier Punkte auf derselben Kurve zu liegen.

Ich schritt nun zu der etwas mühevollen Prüfung (durch Differentiation) von Bestimmungen, die von anderen Physikern gemacht sind.

Gilpins Resultate (Phil. Trans. 1794), umgerechnet auf prozentuale Zusammensetzung von Tralles (Phil. Trans. 1847, S. 249), waren offenbar nicht genau genug, um irgendwie zufriedenstellende Ergebnisse zu geben, wiewohl die bestimmten Punkte zahlreich waren; sie trugen auch den Anschein, als ob sie durch Interpolation auf ganze prozentuale Werte abgerundet wären.

Baumhauers Werte (Comp. rend. **50**, 59) waren weder genügend genau noch genügend zahlreich.

Squibbs (Pharm. Journ. 1884, S. 46) Bestimmungen bei 15° und 25° für Lösungen von 40 bis 100 ergaben auch zweifelhafte Resultate.

Fownes Bestimmungen bei 15·5° für Lösungen, die je um 2% verschieden waren, erwiesen sich als nicht sorgfältig genug (Phil. Trans. 1847, S. 249).

Drinkwaters Bestimmungen (Chem. Soc. Mem. 1848) gingen über 10prozentige Lösungen nicht hinaus und lieferten wertlose Resultate.

Die Zahlen von Dupré und Page (Proc. Roy. Soc. **16**, 338) sind nicht zahlreich genug.

Gay-Lussac hat augenscheinlich seine wirklichen Bestimmungen nicht veröffentlicht, sondern nur eine kurze Tabelle, die aus jenen entweder durch Interpolation gewonnen war, oder in Übereinstimmung mit gewissen von ihm angestellten theoretischen Überlegungen (s. Dumas Traité de Chem. appliq. aux arts **5**, 483 und Berzelius Traité de Chim. I. Ausg. **6**, 488).

Folgende Tabelle giebt die Lage der Krümmungsänderungen, welche aus den am wenigsten zweifelhaften Resultaten abgeleitet werden kann.

Mendelejeff bei	30°	30	50	70		Prozent
„ „	20°	23	43	70	90	„
„ „	15°	17	28	43	65	„
„ „	10°	28	50	70		„
„ „	0°	23	33	55		„
Gilpin „	15·5°	45		83		„
Squibb „	25°	66		84		„
„ „	15°			84		„
Fownes „	15·5°	14	35	48	74	„

Da bei den sichersten von ihnen ein wahrscheinlicher Fehler von $\pm 3\%$ und oft von $\pm 5\%$ vorhanden ist, so ist es klar, dass die angegebenen Änderungen sich über die ganze Skala von 10% bis 95% er-

strecken, und es ist deshalb nicht gerechtfertigt, irgend einen Schluss in Bezug auf die Existenz einer einzelnen von ihnen zu ziehen.

In der That sind die Dichten der Lösungen von Alkohol wahrscheinlich ein ungeeignetes Objekt zu Untersuchungen solcher Art, denn wiewohl sie beträchtliche Unregelmässigkeiten zeigen, so ist dennoch der ganze Unterschied zwischen 0% und 100% sehr gering, nämlich 1 zu 0·79, also nur ein Viertel von dem, der bei der Schwefelsäure und vielen anderen Stoffen statt hat.

Das zweite Differential der meisten der obigen Resultate besteht aus geraden Linien, ausser in der Nähe von 0% und 100%; dies lässt vermuten, dass in sehr verdünnten und sehr konzentrierten Lösungen wahrscheinlich gewisse komplexe Verbindungen vorhanden sind, deren Existenz bei der Schwefelsäure der Verfasser nachgewiesen hat (s. loc. cit. S. 128).

Abgesehen hiervon können wir also nur schliessen, dass die Dichten der Lösungen von Alkohol gegenwärtig keinen Beweis für das Bestehen bestimmter Hydrate liefern, und dass Mendelejeff, indem er dem ersten aus ihnen abgeleiteten Differentialquotienten einen geradlinigen Charakter zuerteilte, einen Irrtum begangen hat.

Über ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung.

Von

W. Nernst.

(Im Auszuge bereits mitgeteilt in den Göttinger Nachrichten vom 26. Februar 1890.)

Es muss zur Zeit als ein experimentell ausser Zweifel gesetztes Ergebnis betrachtet werden, dass die Arbeit, welche bei der Kompression eines in Lösung befindlichen Körpers von dem Volum v_1 auf das Volum v_2 geleistet werden muss, durch den Ausdruck $p_0 \, ln \, \frac{v_1}{v_2}$ gegeben ist, vorausgesetzt, dass der osmotische Partialdruck des Körpers oder die durch ihn hervorgerufene Dampfspannungserniedrigung, Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels dem von einer bestimmten Menge des gelösten Körpers eingenommenen Volum umgekehrt proportional ist.

Der Proportionalitätsfaktor p_0 ist in der grossen Mehrzahl der Fälle ebenso gross, wie wenn dieselbe Menge des gelösten Körpers im Gaszustande von dem Volum v_1 auf das Volum v_2 komprimiert würde, in allen Fällen nämlich, wo der Partialdruck des gelösten Körpers in dem über der Lösung lagerndem Gasgemische der Konzentration proportional ist, d. h. Henrys Absorptionsgesetz Giltigkeit besitzt. Auch an der Richtigkeit dieser Beziehung kann kein Zweifel bestehen.[1])

Den zusammenfassenden Ausdruck obiger Gesetzmässigkeiten hat van't Hoff in der Übertragung der Gasgesetze auf die in Lösung befindlichen Körper gefunden; hiernach besteht zwischen dem in Litern gezählten Volumen und dem in Atmosphären gezählten Druck die Beziehung

$$pv = 0{\cdot}00819 \, T \qquad (1)$$

wenn man eine g-Molekel des betreffenden Körpers in Betracht zieht. Die Einführung der g-Molekel hat durchaus nichts Hypothetisches, indem man darunter weiter nichts als dasjenige Gewicht des gelösten

[1]) van't Hoff, diese Zeitschr. **1**, 488. 1887.

Körpers versteht, welches im Gaszustande das gleiche Volum wie 2 g Wasserstoff unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen erfüllt; nur muss der vergaste Körper dem Lösungsmittel gegenüber dem Henryschen Absorptionsgesetze folgen.

Mit diesen Gesetzen steht man also auf dem sichern Boden einer reichhaltigen teils direkten, teils durch unzweifelhafte thermodynamische Betrachtungen[1]) erweiterten Erfahrung. Thatsächlich ist denn auch ein sachlich irgendwie begründeter Einspruch gegen diese Gesetze bisher nicht erhoben worden.

Anders wird es, sobald man zu Schlüssen über die Molekulargrösse der in Lösung befindlichen Körper übergeht. Hier muss dann naturgemäss die Hypothese einsetzen, wie ja alles hypothetischen Charakters bleibt, was auf der Annahme einer diskreten Verteilung der Materie im Raume beruht. Die moderne Theorie der Lösungen gestattet nun eine klare und unzweideutige Scheidung zwischen dem direkten oder so gut wie direktem (thermodynamisch verwerteten) Ergebnisse des Experiments und seiner hypothetischen Erweiterung; aber in der Meinung, dass man bisher zuweilen diese Scheidung nicht genügend beachtet hat, möchte ich bei dieser Gelegenheit betonen, dass die Ausdehnung der Hypothese Avogadros auf die Lösungen, d. h. die Annahme, dass gleiche Volume isosmotischer Lösungen im Liter die gleiche Anzahl Moleküle besitzen, zwar eine sehr wahrscheinliche Folgerung aus den durch Gleichung (1) zusammengefassten experimentellen Thatsachen, aber denn doch eine naturgemäss hypothetische bleibt. Und dies aus zwei Gründen; erstens bleibt die Übertragung einer Hypothese auf ein anderes, bis dahin ihr völlig fremdes Gebiet doch mindestens ebenso hypothetisch wie jene selber; zweitens muss denn doch die Möglichkeit zugegeben werden, dass auch im Falle der Thatsächlichkeit der von Avogadro gegebenen Molekulargewichte der Gasmoleküle ein Gas sich gemäss dem Henryschen Absorptionsgesetze in irgend einem Lösungsmittel auflösen und dabei trotzdem in einen anderen Molekularzustand übergehen könnte. Es liegt eben in der Natur der Sache, dass man durch thermodynamische Betrachtungen nicht zu einer Vorstellung über Molekulargewichte gelangen kann; die Molekularhypothese und die Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie führen bis jetzt eine durchaus selbständige Existenz.

In Wirklichkeit stellt sich die Sache allerdings so, dass die experimentellen Ergebnisse bei Lösungen in ziemlich der gleichen Weise

[1]) Vgl. besonders auch Planck, Wied. Ann. **32**, 462. 1887.

zwingend zur Aufstellung der analogen Molekularhypothese führen wie bei den Gasen, und dass diese bei ihrer weiteren experimentellen Verwertung an Wahrscheinlichkeit zu sehr gewonnen hat, um ernsthafte Bedenken an ihrer Zulässigkeit aufkommen zu lassen. Insbesondere gereicht ihr die Theorie von der elektrolytischen Dissociation, welche die Frucht ihrer konsequenten Durchführung durch Arrhenius war und seitdem, nach einem Urteile van't Hoffs[1]) selber, „fast zur Thatsache" ward, zu einer mächtigen Unterstützung.

Ich werde nun im Folgenden einen neuen Weg zeigen, welcher zur Ermittelung des osmotischen Druckes führt und demgemäss ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung repräsentiert. Das Experiment muss auch hier durch einige einfache thermodynamische Beobachtungen unterstützt werden, welche an mittels „halbdurchlässiger" Wände realisierbare Kreisprozesse anknüpfen. Wenn auch zur thermodynamischen Behandlung der hier in Frage kommenden Probleme die von Planck gegebene weitere Ausbildung des Entropieprinzipes grössere mathematische Eleganz und Allgemeinheit ermöglicht, so dürfte doch die Betrachtung eines anschaulichen Kreisprozesses mehr Sicherheit gegen Rechen- oder Überlegungsfehler gewähren. An Strenge büssen übrigens die thermodynamischen Beweise infolge Einführung der „halbdurchlässigen Wände" nicht ein; abgesehen von ihrer wohl unzweifelhaften Realisierbarkeit haben ja die theoretischen Forschungen Plancks gelehrt, dass man zu den gleichen Formeln gelangt, wenn man, anstatt mittels semipermeabler Membranen Lösungsmittel und gelöste Körper zu trennen, beide in den gasförmigen Zustand überführt und die zu ihrer Trennung erforderliche Arbeit nach den Gasgesetzen in bekannter Weise berechnet. Voraussetzung bleibt freilich hier, dass man die von Boltzmann[2]) ermittelte Arbeitsgrösse, welche bei der Diffusion zweier Gase ineinander in maximo gewonnen werden kann, im gegebenen Falle auch wirklich erhalten könnte.

1. Löslichkeit und osmotischer Druck.

Durch van't Hoff ist theoretisch, durch Tammanns[3]) schöne Versuche experimentell der Beweis erbracht worden, dass isosmotische Lösungen nicht flüchtiger Stoffe gleiche Dampftension besitzen; kommt dem gelösten Stoffe eigener Dampfdruck zu, so gilt der Satz für den

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 322. 1890.
[2]) Boltzmann, Wiener Sitzungsber. **78**, 733. 1878.
[3]) G. Tammann, Wied. Ann. **34**, 299. 1888

Partialdruck des Lösungsmittels in dem über der Lösung lagernden Gasgemische.

Man erkennt sofort, dass auch für die Lösungstension[1]) eines Lösungsmittels gegenüber einer beliebigen andern Flüssigkeit der gleiche Satz Gültigkeit besitzen muss. Schütteln wir also z. B. zwei wässerige Lösungen mit Schwefelkohlenstoff, so wird letzterer nur dann bis zu gleicher Konzentration sich mit Wasser sättigen, wenn die beiden Lösungen isosmotisch sind.

Die Beziehung, welche zwischen osmotischem Druck π einer Lösung und der Löslichkeit ihres Lösungsmittels A in einer zweiten Flüssigkeit B herrschen muss, lässt sich durch einen isothermen Kreisprozess ermitteln. Einerseits befinde sich die Lösung eines Körpers N in A vom osmotischen Drucke π in Berührung mit dem Lösungsmittel B, andrerseits sei das reine Lösungsmittel A in Berührung mit B. A und und B sollen einander nur wenig gegenseitig lösen. Dann haben wir vier Lösungen zu unterscheiden, nämlich von N in A (I), damit in Berührung befindliche Lösung von A in B (II), reines Lösungsmittel A (III), damit in Berührung befindliche Lösung von A in B (IV). A möge in II und IV unter dem osmotischen Druck p' und p stehen; p' und p sind also den Löslichkeiten von A in B unter den entsprechenden Umständen proportional. Wir lassen nun eine g-Molekel des Lösungsmittels A folgenden isothermen, umkehrbaren Kreisprozess durchlaufen. Aus I werde sie transportiert in II, wobei die Arbeit $p'v'$ geleistet wird, wenn v' das Volum bedeutet, welches eine g-Molekel von A in II einnimmt. Nach Gleichung (1) ist nun aber $p'v' = 0{\cdot}0819\,T$, wenn T die absolute Temperatur ist, bei welcher wir den Kreisprozess ausführen. Hierauf wird die g-Molekel von A aus II nach IV transportiert, d. h. von dem Druck p' auf denjenigen p gebracht, wozu es des Arbeitsaufwandes $0{\cdot}0819\,T\,ln\frac{p}{p'}$ bedarf, um sodann aus IV nach III befördert zu werden (aufzuwendende Arbeit $pv = 0{\cdot}0819\,T$ wie oben). Schliesslich wird die g-Molekel von III wieder nach I zurückgebracht, d. h. aus dem reinen Lösungsmittel A der N enthaltenden Lösung wieder beigemischt. Hierbei wird die äussere Arbeit osmotischer Druck $\pi \times$ Volum einer g-Molekel von $A = \pi S$ geleistet, wenn S das Molekularvolum von A in flüssigem Zustande bedeutet. Die Summe der geleisteten und aufzuwendenden Arbeit muss verschwinden, d. h. es muss sein

$$0{\cdot}0819\,T\,ln\frac{p}{p'} = \pi S.$$

[1]) Nernst, diese Zeitsch. 4, 150. 1889.

Somit ist π der Messung im absoluten Masse mittels Löslichkeitsbestimmung zugänglich gemacht.

Obige Gleichung lässt sich vereinfachen, wenn wir an Stelle von $ln\frac{p}{p'}$ die „relative Löslichkeitserniedrigung" $\frac{p-p'}{p'}$, welche bei genügender Kleinheit von $p-p'$ mit dem obigen Ausdrucke identisch ist, und ferner für π seinen Wert aus Gleichung (1) einführen. Bezeichnen wir nämlich mit V dasjenige Volum der Lösung I, welches eine g-Molekel von N gelöst enthält, so wird

$$\pi V = 0{\cdot}0819\, T$$

und beachten wir, dass $\frac{V}{S}$ die Anzahl Moleküle bedeutet, welche auf eine Molekel von N enthalten sind, so wird einfach

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{100} \tag{2}$$

Darin stellt n die Anzahl Moleküle dar, welche in der Lösung auf 100 Moleküle von A kommen. Führen wir schliesslich an Stelle von p und p' die damit proportionalen Löslichkeiten a und a' des reinen Lösungsmittels und der Lösung gegenüber von B ein, so wird

$$\frac{a-a'}{a'} = \frac{n}{100} \tag{3}$$

Bei Ausführung des Kreisprozesses haben wir zwei vereinfachende Voraussetzungen gemacht, nämlich dass N in B nicht löslich ist oder wenigstens aus A nicht in merklicher Menge an B abgegeben wird und dass zweitens die Löslichkeit von B gegenüber A klein genug ist, um den osmotischen Druck von A in B gegenüber π vernachlässigen zu können. Man überzeugt sich leicht, dass die erstere unwesentlich ist; die Beachtung der Löslichkeit von B in A giebt zur Einführung eines Korrektionsgliedes in Gleichung (3) Anlass.

Wir ermitteln dasselbe mit Hilfe des bekannten Satzes, wonach bei konstanter Temperatur tropfbarflüssige, homogene Gemenge nur dann nebeneinander existieren können, wenn der gesättigte Dampf von jedem derselben gleiche Zusammensetzung und Dichte besitzt. Wir werden so gleichzeitig zu einer zweiten einfachen Ableitung der Gleichung (3) gelangen.

Auf zwei Flüssigkeiten A und B, die sich gegenseitig nur teilweise lösen, angewandt, führt das soeben erwähnte Theorem zu dem von Konowalow[1]) begründeten Satz, dass sowohl die gesättigte Lösung

[1]) Konowalow, Wied. Ann. **14**, 219. 1881.

von A in B wie diejenige von B in A Dampf von gleicher Zusammensetzung und Dichte entsendet.

Lösen sich die beiden Flüssigkeiten einander nur wenig, so lässt sich ihr Dampfdruck aus der van't Hoffschen Dampfdruckformel berechnen, wonach die relative Dampfdruckerniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Auflösen eines fremden Körpers erfährt, gleich der Anzahl Moleküle des gelösten Körpers zu der des Lösungsmittels ist. Enthält nämlich die Flüssigkeit A b Moleküle von B auf 100 eigene, und ebenso die Flüssigkeit B a Moleküle von A auf 100 eigene bei gegenseitiger Sättigung, so besteht zwischen den Dampfdrucken P_0 und Π_0 der reinen Lösungsmittel und denen P und Π nach ihrer gegenseitigen Sättigung die Beziehung

$$\frac{P_0 - P}{P} = \frac{b}{100}; \quad \frac{\Pi_0 - \Pi}{\Pi} = \frac{a}{100}. \tag{4}$$

Sowohl die von van't Hoff wie die von Planck gegebene theoretische Ableitung lässt es unbestimmt, ob im Nenner P oder P_0 bezw. Π oder Π_0 einzusetzen ist. Da aber Raoults wie Beckmanns experimentelle Forschungen für die unter (4) gegebene Form sprechen, so soll mit ihr im Folgenden gerechnet werden. Beschränkt man sich auf grosse Verdünnungen, in unserm Falle auf einander nur verschwindend wenig lösende Flüssigkeiten, so wird natürlich P und P_0 bezw. Π und Π_0 einander äusserst nahe gleich.

Es entsendet also jede der beiden Lösungen A und B Dampf von der Zusammensetzung den Drucken $P_0 \frac{100}{100+b} + \Pi_0 \frac{100}{100+a}$ entsprechend. Man kann also aus der gegenseitigen Löslichkeit von A und B und den Dampfdrucken der reinen Lösungsmittel die Absorptionskoeffizienten des Dampfes von A gegenüber B — und vice versa — berechnen.

Bringen wir nun in das System einen dritten, in A und B löslichen Körper N, so wird er sich im allgemeinen zwischen den beiden „Phasen" teilen. Ist N in solcher Menge zugegen, dass er sich in den beiden Flüssigkeiten bis zur Sättigung lösen kann, so verteilt er sich, wie schon Ostwald[1]) gelegentlich hervorhob, im Verhältnis der Löslichkeit in den beiden flüssigen Gemischen multipliziert mit ihren Volumen. In erster Annäherung wird dies nun auch der Fall sein, wenn N in geringerer Menge zugegen ist. Es würde dies, wie nebenbei be-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie I, S. 402. 1885.

merkt sei, genau der Fall sein, wenn der Dampf von N gegenüber A und B dem Henryschen Absorptionsgesetze folgte.

Bleiben wir aber bei der vereinfachenden Voraussetzung stehen, dass N in A leicht, in B schwer löslich sei, also grossenteils in das Flüssigkeitsgemisch A übergeht, gegenseitige chemische Einwirkung hier wie im Folgenden ausgeschlossen. N sei gelöst in A zur Konzentration n Moleküle auf 100 von A, in B hingegen sei seine Konzentration nahezu Null; A hat also die Fähigkeit, den Körper $N\,B$ zu entziehen, wie bekanntlich z. B. eine wässerige Jodlösung, mit Äther geschüttelt, fast ihr gesamtes Jod an jenen abgiebt. Infolge des Dazwischentretens von N mögen sich nun die oben eingeführten Grössen P, Π, a, b in P', Π', a', b' verwandeln. Nach van't Hoffs Formel erhalten wir

$$\frac{P_0 - P'}{P'} = \frac{n + b'}{100}; \quad \frac{\Pi_0 - \Pi'}{\Pi'} = \frac{a'}{100}. \tag{5}$$

Wir machen nun die Voraussetzung, dass der Dampf von A gegenüber B und vice versa dem Henryschen Gasabsorptionsgesetz folge —, eine Voraussetzung, welche nach van't Hoff damit identisch ist, dass beide Flüssigkeiten in Lösung wie im Gaszustande das gleiche Molekulargewicht besitzen, und welche in der übergrossen Mehrzahl der Fälle (von Elektrolyten abgesehen) erfüllt ist. Dann wird

$$\frac{a}{P} = \frac{a'}{P'}; \quad \frac{b}{\Pi} = \frac{b'}{\Pi'}. \tag{6}$$

Führen wir in (6) die aus (4) und (5) berechneten Wert von P, P', Π, Π' ein, so wird

$$\frac{a - a'}{a'} = \frac{n + b' - b}{100 + b}; \quad \frac{b}{100 + a} = \frac{b'}{100 + a'}. \tag{7}$$

a, a', b, b' sind klein gegen 100, da die gegenseitige Löslichkeit von A und B gering sein soll; ausserdem wird a', wenn wir die Konzentration von N in A nicht übermässig gross wählen, von a nicht bedeutend (d. h. nicht um mehr als etwa 10%) verschieden sein. Unter diesen Umständen wird also b' von b nur sehr wenig (weniger als 1%) verschieden sein, d. h. die Löslichkeit von B in A wird durch Auflösen von N in A nicht merklich geändert.

Vernachlässigen wir, wie in der Folge geschehen soll, b gegen 100, so geht Gleichung (7) in unsere Fundamentalformel (3) über. In Worten lässt sich dieselbe folgendermassen aussprechen:

Die relative Löslichkeitserniedrigung, welche ein Lösungsmittel gegenüber einer zweiten Flüssigkeit durch Zusatz eines fremden Körpers erfährt, ist gleich der Anzahl

der gelösten Moleküle des fremden Körpers zur Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels.

Ersetzen wir die zweite Flüssigkeit durch das Vakuum oder irgend ein indifferentes Gas, so tritt an Stelle der Löslichkeit die Dampftension des Lösungsmittels, und obige Formel geht in die bekannte van't Hoff-Plancksche Dampfdruckformel über. Die Analogie zwischen den Vorgängen der Auflösung und Verdampfung tritt auch hier deutlich zu Tage, wie ich denn auch durch Analogieschluss bereits früher zur Löslichkeitsformel gelangt bin.[1]) Es liegt nahe, auch für die „elektrolytische Lösungstension" nach ähnlichen Beziehungen zu suchen.

2. Messungen.

Beobachtungen, an denen die Richtigkeit der Gleichung (3) zu prüfen wäre, liegen bisher, soviel mir bekannt, nicht vor. Zu einer genauen quantitativen Prüfung derselben wäre es erwünscht gewesen, zwei Flüssigkeiten ausfindig zu machen, die sich gegenseitig nur wenig, etwa 1—2%, lösen und von denen die eine in der andern scharf analysiert werden kann. Wäre die Ausführung der Analyse gleichzeitig eine bequeme und schnelle, so würde die neue Methode der Molekulargewichtsbestimmung im Laboratorium praktische Anwendung finden können. Wenn sich eine solche Versuchsanordnung nun auch noch nicht hat finden lassen, so setzen die Bestimmungen, welche mit den nachfolgend aufgeführten Lösungsmitteln angestellt sind, doch wenigstens die Richtigkeit der abgeleiteten Beziehungen ausser Zweifel. Als Flüssigkeit B, dem gegenüber die Löslichkeit des Lösungsmittels zu bestimmen ist, diente in allen Fällen Wasser.

1) Valeriansäure.

Valeriansäure empfahl sich zunächst wegen ihrer leichten Analysierbarkeit, indem sie mit Phenolphtaleïn als Indikator scharf mittels Kalilauge titriert werden kann. Die gesättigte wässerige Lösung enthält etwa 5% der Säure. Leider ist das Arbeiten mit diesem höchst übelriechenden Körper ein sehr widerwärtiges und ausserdem seine Reindarstellung nicht einfach.

Ich verwendete ein von Dr. König-Leipzig bezogenes Präparat vom spezifischen Gewicht 0·928 bei 15°; 5ccm desselben mit 10ccm Wasser geschüttelt brachten letzteres auf den Säuretiter 0·541 normal. Die Säure war nicht einheitlich, sondern vermutlich ein Gemisch isomerer

[1]) Nernst, diese Zeitschr. **4**, 383. 1889.

Säuren; wendete ich statt 5 ccm Säure 3 ccm bezw. 8 ccm an, so ergab sich der Titer der wässerigen Lösung 1% kleiner bezw. 1·5% grösser. Aber indem ich stets unter gleichem Verhältnis von Säure zu Wasser arbeitete, nämlich immer 5 ccm Valeriansäure in einem kleinen Reagensgläschen mit 10 ccm Wasser schüttelte, erhielt ich anscheinend wohl vergleichbare Resultate; ihre verhältnismässig unerwartet gute Übereinstimmung mit obigen Formeln veranlasst mich, die folgenden, ursprünglich nur zur eigenen Orientierung angestellten Versuche kurz mitzuteilen.

Dieselben sind bei 13° angestellt; die Löslichkeit der reinen sowie der mit fremdem Zusatz versehenen Säure wurde in der Weise ermittelt, dass nach der Abscheidung einer klaren wässerigen Lösung unter der leichteren Valeriansäure 2 ccm vorsichtig abpipettiert und mit Kalilauge titriert wurde; die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Kolumne I enthält die in Valeriansäure gelösten, in Wasser unlöslichen Körper N, deren Einfluss auf die Löslichkeit derselben untersucht werden sollte; II enthält die Molekulargewichte, III die Mengen x in g, welche zu den 5 ccm Valeriansäure hinzugefügt wurden, IV die beobachteten Löslichkeiten L, d. h. die Anzahl ccm Kalilauge, die 2 ccm der wässerigen Lösung entsprachen.

Tabelle I.

I	II	III	IV	V	VI
N	M	x	L	$\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{M}{x}$	M ber.
Benzol	78	0·182	9·90	25·2	75
„	78	0·431	9·39	20·9	89
Chloroform	119·5	0·150	10·17	24·2	118
Menthol	156	0·246	10·11	23·6	161
Kampher	152	0·160	10·18	27·9	132
„	152	0·970	8·81	29·7	123
Xylol	106	0·376	9·76	20·9	122
Stearinsäure	284	0·165	10·34	23·4	291

Tabelle I lehrt zunächst, dass im Sinne unserer Entwickelungen die Löslichkeit infolge fremden Zusatzes stets kleiner wird, da L_0, die Löslichkeit der Valeriansäure ohne fremden Zusatz, 10·48 betrug. Zur quantitativen Prüfung schreiben wir Gleichung (3) in der Form

$$\frac{L_0 - L}{L} = \frac{x\,102}{M\,4{\cdot}13} = 24{\cdot}5\,\frac{x}{M}.$$

102 ist das Molekulargewicht der Valeriansäure und 4·13 die Anzahl g, welche x g des fremden Zusatzes gelöst enthielten, indem von den 5 ccm Säure = 4·64 g 0·51 g an das Wasser abgegeben wurden. Der

Ausdruck $\frac{L_0 - L}{L} \cdot \frac{M}{x}$ ist in Kolumne V berechnet; der theoretische Wert dieser Konstante beträgt 24·5 und thatsächlich weisen die Zahlen der Kolumne V eine immerhin bemerkenswerte Konstanz auf und entfernen sich von dem theoretischen Werte nicht zu sehr. Als wahrscheinlichsten empirischen Wert der Konstante wähle ich 24; berechnet man mit dieser umgekehrt die Molekulargewichte M, so findet man die unter VI verzeichneten Zahlen. Man erkennt, dass obige Methode trotz ihrer noch rohen Form immerhin auch praktisch brauchbare Werte liefern kann; an Handlichkeit liesse sie wenig zu wünschen übrig, da man ja das gesuchte Molekulargewicht mittels einer Titration findet, doch stehen einer Anwendbarkeit die unangenehmen Eigenschaften der Valeriansäure sehr im Wege.

2) Äther.

In Ermangelung besserer Methoden bestimmte ich den Äthergehalt der wässerigen Lösungen aus ihrem spezifischen Gewicht. Ein Pyknometer der Sprengel-Ostwaldschen Form enthielt mit Wasser von 18° gefüllt 20·038 g; als anstatt Wasser bei der gleichen Temperatur eine mit Äther gesättigte wässerige Lösung unter besonderen Vorsichtsmassregeln, um Verdunstung zu vermeiden, eingeführt wurde, sank sein Gewicht um 284·3 mg, und als Wasser anstatt mit reinem Äther in Berührung mit Äther, welcher einen fremden, in Wasser nicht löslichen Körper enthielt, gebracht wurde, war die Gewichtsabnahme d stets kleiner als 284·3 mg, zum Zeichen, dass weniger Äther an das Wasser abgegeben war. Man kann d unbedenklich dem Äthergehalte proportional setzen, und so wird Gleichung (3) für diesen Fall

$$M = \frac{d \,.\, 74 \,.\, \alpha}{(284{\cdot}3 - d)},$$

wo α die Anzahl g des fremden Körpers auf 1 g Äther, und 74 das Molekulargewicht des Äthers bedeutet.

Tabelle II.

I	II	III	IV	V
N	M	α	d	M ber.
Benzol	78	0·078	265·5	81
„	78	0·212	235·0	75
Chloroform	119·5	0·083	269·6	113
Jod	254	0·087	276·3	222
Jodoform	394	0·095	279·8	437

Tabelle II zeigt, dass auch hier die Löslichkeitserniedrigung der Theorie entspricht und dass dieselbe nach Massgabe der Molekularge-

wichte der Körper N erfolgt. Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den thatsächlichen Molekulargewichten liegen innerhalb der hier recht beträchtlichen Fehlerquellen bei Bestimmung von d. Der Jodmolekel kommt nach obigem in ätherischer Lösung die Molekulargrösse J_2 zu, entsprechend den jüngst von Beckmann[1]) nach der Siedemethode erhaltenen Resultaten (vgl. auch Seite 31).

3) Phenol.

Phenol und Wasser lösen sich gegenseitig in zu beträchtlicher Menge, um einen genaueren Anschluss der Gleichung (3) an die Erfahrung zu erwarten; gleichwohl liess sich auch hier sicher nachweisen 1) dass in Phenol gelöste Körper dessen Löslichkeit in Wasser ihrem Molekulargewicht umgekehrt proportional erniedrigen, 2) dass die absolute Grösse dieser Erniedrigung sich annähernd aus den Molekulargewichten des Lösungsmittels (Phenol) und der gelösten Körper (Benzol, Chloroform, Jodoform) berechnen lässt. Die Analyse des Phenols im Wasser geschah aus dem Brechungsvermögen der wässerigen Lösung, welche ich mit Hilfe des handlichen Pulfrichschen Totalreflektometers bestimmte.

Formel (3) lässt noch eine Verwendung zur Molekulargewichtsbestimmung nach einer andern Richtung hin zu; um das Molekulargewicht des gelösten Körpers N aus der relativen Löslichkeitserniedrigung des Lösungsmittels A gegenüber B finden zu können, muss die entsprechende Grösse für A bekannt sein und zwar handelt es sich hier, wie aus der Ableitung der Formel (3) ohne weiteres sich ergiebt, um dasjenige Molekulargewicht, welches der Flüssigkeit A in B gelöst zukommt. Ist die Molekulargrösse des gelösten Körpers N bekannt, so kann man natürlich Formel (3) zur Berechnung jener Grösse verwenden. In besonderen Fällen könnte dies von Wert sein; es wäre beispielsweise schwierig, nach einer der anderen Methoden das Molekulargewicht von Wasser in Benzol zu bestimmen, weil jenes in diesem sich zu wenig löst, um gut messbare Gefrierpunktserniedrigungen u. s. w. hervorzurufen. Hingegen liesse sich die Löslichkeit mittels chemischer Analyse mit grosser Schärfe bestimmen; ermittelt man ausserdem die Löslichkeit einer wässerigen Lösung von bekanntem Molekulargehalte in Benzol, so ist man im Besitze der Daten, welche einen nach den herrschenden Anschauungen sicheren Schluss auf die Molekulargrösse von in Benzol gelöstem Wasser gestatten.

[1]) E. Beckmann, diese Zeitschr. 5, 76. 1890.

Das Gesamtergebnis der obigen Messungen ist jedenfalls dazu angethan, um der Löslichkeitsformel, welcher aus rein theoretischen Gründen bereits grosse innere Wahrscheinlichkeit beizumessen war, eine sichere experimentelle Unterlage zu verschaffen, wenn auch die bei Vergleich zwischen Rechnung und Erfahrung erzielte Genauigkeit noch zu wünschen übrig lässt. Es hat sich nun aber eine Versuchsanordnung finden lassen, welche eine, wenn auch nicht so direkte, so doch dabei nicht minder sichere und gleichzeitig sehr viel schärfere Prüfung der Formel (3) ermöglichte. Es sei gestattet, auf dieselbe näher einzugehen, um so mehr, als sie zur praktischen Molekulargewichtsbestimmung unmittelbar Anwendung finden kann.

3. Über eine neue Anwendung des Gefrierapparates zur Molekulargewichtsbestimmung.

Kühlt man ein Gemisch der gegenseitigen Lösungen zweier Flüssigkeiten, z. B. Äther und Wasser, so wird bei genügend tiefer Temperatur das eine Lösungsmittel, im obigen Falle das Wasser, auszufrieren beginnen. Die Ausscheidung des Eises wird bei dem Punkte beginnen, welcher der durch die Konzentration des in das Wasser übergegangenen Äthers bedingten Gefrierpunktserniedrigung des Wassers entspricht. Löst man nun aber im Äther einen dritten, in Wasser nicht löslichen Körper auf, so wird nach dem Gesetze der Löslichkeitserniedrigung die Löslichkeit des Äthers im Wasser abnehmen und dementsprechend der Gefrierpunkt des Wassers steigen. Man erkennt sofort, dass die Grösse dieser Gefrierpunktserhöhung ausser von der Konzentration nur noch von dem Molekulargewichte des gelösten dritten Körpers abhängt. Unter den nahe zutreffenden Annahmen, dass die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Äthergehalt dem letzteren proportional ist, und dass die Löslichkeit des Äthers im Wasser mit der Temperatur sich nur unmerklich ändert, würde Gleichung (3) einfach die Form

$$\frac{t}{t_0 - t} = \frac{m\,74}{100\,M} \tag{8}$$

annehmen. Darin bedeutet $-t_0$ den Gefrierpunkt des mit reinem Äther gesättigten Wassers und t die Gefrierpunktserhöhung, welche letzteres durch Auflösen eines dritten Körpers im Äther erfährt. m und M stellen die Anzahl g auf 100 g Äther und das Molekulargewicht des gelösten Körpers dar.

Eine Formel, welche die Änderung der Löslichkeit des Äthers mit der Temperatur berücksichtigt, aber von der Voraussetzung ausgeht, dass die Löslichkeit des Wassers im Äther mit der Temperatur sich

nicht sehr bedeutend ändert, lässt sich durch folgenden Kreisprozess ermitteln.

Es betrage die Löslichkeit des mit einem dritten Körper versetzten Äthers in Wasser bei dem Gefrierpunkte der mit jenem in Berührung befindlichen wässerigen Ätherlösung p', während bei der gleichen Temperatur die Löslichkeit des reinen Äthers in Wasser p sein soll. Der Gefrierpunkt einer mit reinem Äther gesättigt erhaltenen wässerigen Lösung liege wie oben bei $-t_0$, und die durch Beimengung eines fremden Körpers zum Äther erzeugte Gefrierpunktserhöhung betrage t, wo dann t klein gegen t_0 ist. Wir komprimieren nun eine g-Molekel des in Lösung von der Konzentration p' befindlichen Äthers bei der Temperatur $-t_0+t$ von p' auf p, wobei die Lösung in Berührung mit der ätherischen Lösung und so gesättigt erhalten bleibt. Die hier aufzuwendende Arbeit[1]) betrage A. Hierauf kühlen wir die auf die Konzentration p gebrachte g-Molekel Äther mit ihrem Lösungswasser ab, wobei ein verschwindend kleiner Teil der letzteren vorher, die Hauptmenge aber erst bei $-t_0$ ausfriert. Eis und ausgeschiedenen Äther bringen wir wieder auf eine um t erhöhte Temperatur, und lassen ersteres in Berührung mit der gesättigten Lösung von der Konzentration p' schmelzen, während wir letzteren derselben Lösung wieder beimengen. Bei diesem Vorgange gewinnen wir die Arbeit $A+\frac{p-p'}{p}\cdot 0{\cdot}0819\,T$. Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie verlangt, dass die bei diesem umkehrbaren Kreisprozess gewonnene äussere Arbeit der mit $\frac{t}{T}$ multiplizierten Wärmemenge gleich sein muss, welche um die Temperatur t gesunken ist. Diese Wärmemenge ist nun aber durch die Schmelzwärme des mit der g-Molekel Äther von der Konzentration p verbundenen Wassers vermindert um die Lösungswärme [illegible] g-Molekel Äther in Wasser gegeben. Bezeichnen wir die mechanisch gemessene Schmelz- bezw. Lösungswärme eines g Wassers, bezw. einer g-Molekel Äther mit λ bezw. l, die Menge des bei $-t_0$ geschmolzenen Wassers mit s, so wird:

$$\frac{p-p'}{p}\,0{\cdot}0819\,T=(\lambda s-l)\,\frac{t}{T}. \tag{9}$$

Nun ist nach van't Hoff[2])

$$\lambda=\frac{0{\cdot}0819\,T^2}{t_0\,s}. \tag{10}$$

[1]) Man überzeugt sich übrigens leicht, dass dieselbe zu $0{\cdot}0819\,T\left(ln\frac{p}{p'}-\frac{p-p'}{p}\right)$ sich berechnet. [2]) l. c. 1887.

Durch Kombination von (9) und (10) und bei Vernachlässigung des im Vergleich zu t_0 zweiter Ordnung kleinen Gliedes $\frac{tl}{s\lambda}$ ergiebt sich schliesslich

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{m \cdot 74}{100\,M} = \frac{t}{t_0 - t}\left(1 - \frac{l}{s\lambda}\right). \tag{11}$$

Man sieht, dass zu Gleichung (8) bei Berücksichtigung der Änderung der Löslichkeit von Äther in Wasser mit der Temperatur noch ein Korrektionsglied hinzutritt; dasselbe ist negativ, wenn Lösungsmittel A (z. B. Äther) sich in B mit positiver Wärmetönung löst, und positiv im entgegengesetzten Falle; es wird übrigens selten mehr als nach wenigen Prozenten zählen. l und λ, Grössen, die in der Endformel nur als Quotient vorkommen, können nun natürlich auch im gewöhnlichen Masse gezählt werden.

Indem wir (11) in eine zur Berechnung der Molekulargrösse des im Äther gelösten Körpers geeignete Form bringen, ergiebt sich

$$M = E\frac{m}{t'}. \tag{12}$$

E, die „molekulare Gefrierpunktserhöhung", ist ein aus der Formel

$$E = \frac{N t_0}{100\left(1 - \frac{l}{s\lambda}\right)} \tag{13}$$

mit Hilfe von Molekulargewicht N des Lösungsmittels A (in unserm Beispiel Äther) und seiner Lösungswärme l und Löslichkeit $\frac{1}{s}$ in Lösungsmittel B, sowie aus der Schmelzwärme des letzteren (in unserem Beispiel Wasser) und der Gefrierpunktserniedrigung t_0 der mit A gesättigten Lösung von B theoretisch berechenbarer Faktor.

t', die korrigierte Gefrierpunktserhöhung, ist durch die Beziehung

$$t' = t\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \tag{14}$$

gegeben. Für sehr geringe Konzentrationen des in A gelösten dritten Körpers, dessen Molekulargewicht zu bestimmen ist, werden t und t' einander natürlich gleich.

Die praktische Ausführung der soeben theoretisch beleuchteten Methode war folgende. Ich beschickte den Beckmannschen Gefrierapparat mit einer gewogenen Menge Äther (nahe 14 g) und mit 5 ccm Wasser. Der Äther löst seinerseits 1·2% Wasser[1]) = 0·17 g. Der Gefrierpunkt einer mit reinem Äther gesättigten Lösung liegt bei — 3·853; nach den Bestimmungen von Arrhenius[2]) berechnet sich daraus der

[1]) Walker, diese Zeitschr. 5, 196. 1890.

[2]) Arrhenius, diese Zeitschr. 2, 495. 1888.

Äthergehalt derselben zu 14·4 g in 100 ccm der Lösung. Da, wie wir oben sahen, das spezifische Gewicht einer wässerigen Ätherlösung von dem des reinen Wassers nicht sehr verschieden ist, so findet man die von den zurückbleibenden 4·83 g Wasser aufgenommene Äthermenge zu 0·8 g. Bei Berechnung der Grösse m der Formel (12) ist zu beachten, dass somit von der abgewogenen Äthermenge 0·8 g in Abzug zu bringen sind.

Nachdem man die Temperatur $-t_0$ bestimmt hat, führt man den Körper, dessen Molekulargewicht zu bestimmen ist, in den Gefrierapparat ein, wobei man zweckmässig ganz, wie von Beckmann angegeben,[1]) verfährt. Es ist hervorzuheben, dass die Bestimmung des Gefrierpunktes von dem mit dem reinen Äther oder der ätherischen Lösung in Berührung befindlichen Wasser mit grosser Schärfe, bis auf wenige Tausendstel-Grad, geschehen kann, und zwar nach meinen bisherigen Erfahrungen mit grösserer Genauigkeit, als dies bei der Bestimmung des Gefrierpunktes einer einheitlichen Lösung möglich ist. Es rührt dies wohl daher, dass man bei dieser Eis nicht in grösseren Mengen ausfrieren lassen kann, ohne gleichzeitig ihre Konzentration bedeutend zu ändern, was wiederum auf den Gefrierpunkt zurückwirkt; für die Einstellung auf die konstante Temperatur des Gefrierpunktes ist aber andererseits das Ausfrieren einer grösseren Eismenge vorteilhaft. Wenn hingegen bei dem hier besprochenen Falle Eis selbst in grösserer Menge sich abscheidet, so wird die Konzentration des im Äther gelösten Körpers, auf die es allein ankommt, dadurch nur äusserst unbedeutend geändert. Wesentlich aber ist ein energisches Umrühren der beiden im Gefrierapparate vorhandenen Flüssigkeitsschichten, damit der etwas komplizierte Gleichgewichtszustand zwischen den drei miteinander in Berührung befindlichen Substanzen sich entsprechend der jeweiligen Temperatur richtig und schnell einstellt.

Um die schädliche Verdunstung des Äthers während des Versuchs auf ein Minimum zu reduzieren, erwies es sich als notwendig, den Rührer nicht wie sonst direkt durch den verschliessenden Korken des Gefriergefässes, sondern durch ein etwa 5 cm langes, ihm gerade den Durchgang gestattendes Glasrohr passieren zu lassen und im übrigen für guten Verschluss zu sorgen.

Die „molekulare Gefrierpunktserhöhung“ E des Äthers gegenüber dem Wasser ermittelte ich zu 3·06. Nach der Formel (13) berechnet sich dieselbe ohne Berücksichtigung des Korrektionsgliedes $\frac{l}{s\,\lambda}$ zu

[1]) E. Beckmann, diese Zeitschr. **2**, 638. 1888.

$0{\cdot}74.3{\cdot}853 = 2{\cdot}85$, also nicht unbeträchtlich niedriger. Es ist mir nicht bekannt, ob bisher die Lösungswärme des Äthers bereits bestimmt wurde; ich selber überzeugte mich, dass dieselbe positiv ist, d. h. dass Wasser durch Auflösen von Äther darin erwärmt wird. Die Berücksichtigung des Korrektionsgliedes würde also den Wert 2·85 erhöhen; berechnet man umgekehrt aus der experimentell ermittelten Gefrierpunktserhöhung 3·06 die Lösungswärme, so ergiebt sie sich zu etwa 2600 g cal., ein nach Analogieen zu schliessen nicht unwahrscheinlicher Wert $\left(s = \frac{85{\cdot}6}{14{\cdot}4}\,74\right)$.

Es folgen nun die Resultate einiger Messungen; unter m befinden sich die Anzahl g gelöster Substanz auf 100 g Äther, unter t und t' die direkt beobachteten und die korrigierten Gefrierpunktserhöhungen. Unter M ber. stehen die mit Hilfe der empirischen molekularen Gefrierpunktserhöhung 3·06 berechneten Molekulargewichte.

Tabelle III.

	M	m	t	t'	M ber.
Benzol	78	2·04	0·078	0·080	78
		5·88	0·208	0·219	82
		13·20	0·445	0·496	82
Naphtalin	128	3·42	0·080	0·082	128
		6·60	0·149	0·155	130
		10·50	0·232	0·246	131
Jod	254	4·76	0·060	0·061	239
		11·30	0·120	0·124	280

Man findet eine durchaus befriedigende Übereinstimmung der berechneten mit den thatsächlichen Molekulargewichten. Die Gefrierpunktserhöhungen sind beträchtlich kleiner, als die Depressionen im analogen Falle bei Bestimmungen nach Raoults Methode wären. Dieser Nachteil wird jedoch zum Teil durch die grössere Genauigkeit der Temperaturmessung, worauf schon oben hingewiesen wurde, kompensiert.

In ähnlicher Weise führte ich eine Anzahl Bestimmungen mit Äthylacetat an Stelle des Äthers aus. Berechnung und experimentelle Ausführung ist hier genau die gleiche.

Äthylacetat besitzt in Wasser ein normales Molekulargewicht; Messungen nach Raoults Methode, welche ich mittels des Apparates von Beckmann ausführte, lieferten für die Molekulargrösse dieses Körpers bei Erniedrigungen von 0·371° und 1·11° die Werte 86 und 88, dem aus der Formel des Esters berechneten (88) entsprechend. Indem ich zu Wasser so lange Äthylacetat zusetzte, bis letzteres ungelöst blieb und somit der Gefrierpunkt unabhängig von dessen Menge wurde, er-

mittelte ich, dass bei dem Gefrierpunkte einer gesättigten wässerigen Lösung 10 g Wasser 1·1 g des Esters lösen. Wasser wird vom Ester nur wenig (2—3 %) gelöst.

Bei Ausführung der Messung wurde der Gefrierapparat mit 20 ccm Äthylacetat = 18·02 g und 4·4 g Wasser beschickt; dann gehen 0·4 g Wasser in den Ester und die zurückbleibenden 4 g Wasser lösen ihrerseits 0·44 g des Esters. Nach Ermittelung der Temperatur, bei der das Wasser auszufrieren begann, wurde wie früher der in Wasser unlösliche Körper, dessen Molekulargewicht zu bestimmen war, eingeführt und sein Einfluss auf die Löslichkeit des Äthylacetats untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Messungen mit der gleichen Bezeichnungsweise wie in Tabelle III aufgeführt.

Tabelle IV.

	M	m	t	t'	M ber.
Benzol	78	4·49	0·123	0·131	75
		6·60	0·170	0·183	79
		10·11	0·245	0·272	82
Naphtalin	128	3·51	0·061	0·063	123
		4·74	0·078	0·081	129
		8·07	0·118	0·124	143
		13·41	0·184	0·201	141
Xylol	106	3·77	0·079	0·082	101
		7·33	0·140	0·148	109
		14·10	0·245	0·272	114
		18·00	0·295	0·335	118
Toluol	92	2·90	0·062	0·064	100
		7·24	0·160	0·171	93
		13·63	0·270	0·302	100
Chloroform	119·5	1·25	0·020	0·020	137
		6·97	0·118	0·124	113
		16·14	0·256	0·285	124
Phenylbenzoat	198	2·22	0·022	0·022	222
		6·36	0·054	0·055	255
		9·50	0·081	0·084	249

Die Zahlen unter M ber. sind mit Hilfe des Wertes 2·2 für die molekulare Gefrierpunktserhöhung von Äthylacetat gegenüber dem Wasser gefunden. Für die Ermittelung dieser Grösse aus Formel (13) liegt hier insofern eine Schwierigkeit vor, als t_0, die Gefrierpunktserniedrigung einer an Äthylacetat gesättigten Lösung sich nicht genau ermitteln liess. Präparate verschiedener Herkunft lieferten Werte, die von 2·4 bis 2·0° schwankten, was sich einerseits aus der schwierigen Reindarstellung des Stoffes, andrerseits vielleicht auch aus der Zersetzbarkeit

desselben in wässeriger Lösung erklärt. Mit Hilfe der von Berthelot[1]) gefundenen Lösungswärme des Äthylacetats (3100 g cal.) berechnet sich das Korrektionsglied in Formel (13) zu $\frac{3100}{79 \cdot 800} = 0 \cdot 05$ und mit Hilfe des Wertes 2·2 für t_0 findet man E zu 2·04, also jedenfalls in annähernder Übereinstimmung mit dem empirischen Werte. Die unter M ber. in Tabelle IV verzeichneten Zahlen kommen auch hier der Wahrheit genügend nahe.

Bedingung für die Anwendbarkeit der Formel (12) ist die Schwerlöslichkeit des untersuchten Körpers in Wasser, damit er möglichst vollständig in das andere Lösungsmittel übergeht. Bliebe er teilweise im Wasser gelöst, so würde dieser Umstand auf den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigend einwirken. Wider Erwarten lieferte jedoch auch Phenol, also ein in Wasser ziemlich gut löslicher Körper, brauchbare Werte:

	M	m	t	t'	M ber.
Phenol	94	5·04	0·090	0·094	118
		9·80	0·210	0·230	94
		14·80	0·330	0·380	86

Es ist daraus zu schliessen, dass auch dieser Körper zum weitaus grössten Teil in das Äthylacetat übergeht.

Es sprechen also die in diesem Kapitel mitgeteilten experimentellen Resultate in gleicher Weise für die Richtigkeit des Löslichkeitsgesetzes wie für die Brauchbarkeit der darauf basierten Methode der Molekulargewichtsbestimmung. Es ist so thatsächlich ermöglicht, Lösungsmittel wie Äthyläther, Äthylacetat und dergleichen zur Molekulargewichtsbestimmung im Gefrierapparat zu verwenden, wenn auch bisweilen die bei dem hier beschriebenen Verfahren notwendige Gegenwart eines dritten Körpers ausser Lösungsmittel und gelöstem Körper, des Wassers, zu weiteren Komplikationen Anlass geben kann.

Der Vollständigkeit wegen sei schliesslich noch kurz darauf hingedeutet, dass ebenso wie die Gefriermethode so auch die von Beckmann[2]) kürzlich zu grosser Vollkommenheit gebrachte Siedemethode zu Molekulargewichtsbestimmungen nach unserem Prinzipe Verwendung finden kann. Der Siedepunkt von Äther z. B., der in Berührung mit Wasser sich befindet, wird sinken, wenn wir im Wasser einen im Äther unlöslichen Körper, z. B. irgend ein Salz, auflösen. Die Formeln, welche diese Siedepunktserniedrigung mit dem Molekulargewichte des hinzuge-

[1]) Ostwald, Allgem. Chemie **2**, 341.

[2]) E. Beckmann, diese Zeitschrift **4**, 532. 1889.

fügten Körpers verbinden, lassen sich natürlich auch hier ohne weiteres aus Gleichung (3) mit Hilfe einiger einfacher thermodynamischer Betrachtungen ableiten.

4. Allgemeines über die indirekte Messung des osmotischen Druckes.

Zu den beiden bereits von van't Hoff angegebenen Methoden, welche zu einer indirekten Messung des osmotischen Druckes in einer Lösung führen und auf der Beziehung zwischen Dampfdruck bezw. Gefrierpunktserniedrigung und jener Grösse beruhen, ist nunmehr eine dritte hinzugetreten, bei der die absolute Grösse des osmotischen Druckes mit Hilfe der Löslichkeit des Lösungsmittels einem zweiten gegenüber gemessen wird. Alle drei Methoden laufen darauf hinaus, das reine Lösungsmittel der Lösung zu entziehen und die dabei zu leistende Arbeit zu bestimmen, wodurch dann unmittelbar der gesuchte Druck sich ergiebt.[1])

Naturgemäss müssen aber auch alle diejenigen Vorgänge zu dem gleichen Ziele führen, bei denen der gelöste Körper der Lösung rein entzogen wird. Es bieten sich sofort die gleichen drei Wege dar, wie im ersten Falle. Man kann den gelösten Körper verdampfen, ausfrieren und schliesslich durch ein zweites Lösungsmittel dem ersten entziehen lassen.

Der erste Weg ist bereits von van't Hoff betreten worden; es stellte sich das einfache und überaus wichtige Resultat heraus, dass osmotischer Druck bei gleicher räumlicher Konzentration für alle die Stoffe dem Gasdruck gleich ist, welche dem Henryschen Absorptionsgesetze sich fügen.

Die Behandlung der zweiten Methode, nämlich den gelösten Körper ausfrieren, d. h auskrystallisieren zu lassen, bietet keine Schwierigkeit: wegen der vollständigen Analogie zwischen Auflösung und Verdampfung gilt hier die von Clausius für den letzteren Vorgang gegebene Formel

$$l = T\frac{d\,p}{d\,T}(v - v'). \qquad (15)$$

Darin bedeutet l die Lösungswärme einer g-Molekel der Substanz in einem beliebigen Lösungsmittel und p den osmotischen Druck der bei der Temperatur T gesättigten Lösung. v' und v sind die Volumina einer g-Molekel, welche dieselbe im festen Zustande und in der ge-

[1]) Bereits Ostwald (Humboldt **8**, Heft 1, 1889) wies darauf hin, dass jeder Vorgang, durch welchen einer Lösung das Lösungsmittel in umkehrbarer Weise entzogen wird, zu einer Molekulargewichtsbestimmung führt.

sättigten Lösung einnimmt.[1]) Die Formel dürfte auch für leicht lösliche Körper, d. h. für grosse Konzentrationen brauchbar und daher einer eigentümlichen Anwendung fähig sein. Alle früher gegebenen Formeln sind nur auf sehr verdünnte Lösungen streng anwendbar; man kann daher z. B. den osmotischen Druck einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorat bei niederen Temperaturen, wo dasselbe wenig löslich ist (bei 0° etwa zu 3%), ziemlich genau aus dem Gefrierpunkte ermitteln; bei 100° hingegen, wo 100 Teile Wasser 60 Teile des Salzes lösen, versagen die früheren Methoden. Wenn man aber die Lösungswärme des Salzes in Wasser und ihre Änderung mit der Temperatur, letzteres am einfachsten aus dem Unterschiede der spezifischen Wärmen des Wassers, der Lösung und des festen Salzes, ermittelt, so kann man mit Hilfe von Gleichung (15) den osmotischen Druck einer beliebig konzentrierten Lösung dieses und anderer sich ähnlich verhaltender Salze ermitteln.

Für verdünnte Lösungen vereinfacht nimmt Formel (15) die Gestalt

$$M l' = 0{\cdot}0819\, T\left(1 + \frac{T}{m}\frac{dm}{dT}\right) \qquad (16)$$

an; darin sind l', die Lösungswärme eines g der Substanz, sowie m, die Anzahl g, welche sich in 100 g des Lösungsmittels bei der Temperatur T lösen, der Messung direkt zugänglich. Formel (16) erlaubt somit das Molekulargewicht der gelösten Substanz zu berechnen und repräsentiert daher ebenfalls eine Methode der Molekulargewichtsbestimmung.

Was schliesslich den dritten Weg anlangt, um den gelösten Körper der Lösung zu entziehen, so lässt sich leicht das einfache Resultat ableiten, dass ein Stoff, welcher sich zwischen zwei, einander gegenseitig nicht in allen Verhältnissen lösende Flüssigkeiten mit konstantem Konzentrationsverhältnisse verteilt, ein an Henrys Gesetz erinnerndes Verhalten, in beiden Lösungen gleiches Molekulargewicht besitzt. Umgekehrt muss natürlich auch ein Stoff, dem in zwei, einander nur wenig lösenden Flüssigkeiten gleiche Molekulargrösse zukommt, diesen Lösungsmitteln gegenüber einen konstanten Teilungskoeffizienten besitzen. Die von Berthelot und Jungfleisch[2]) ausgeführten Versuche sind somit für gewisse Schlussfolgerungen auf das Molekulargewicht der von ihnen untersuchten Substanzen geeignet. Der angedeutete Satz ist also ein vollständiges Analogon zu dem van't Hoffschen Satze, wonach bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes einem Stoffe im Gaszustande und in Lösung gleiche Molekulargrösse zukommt.

[1]) Vgl. auch van't Hoff, Arch. néerl. **20**, 291. 1885, wo obige Gleichung bereits in etwas anderer Form abgeleitet und an der Erfahrung geprüft ist, und Walker, l. c. [2]) Vgl. Ostwald, Allgem. Chemie I. 401.

Bei Anwendung der eben erwähnten Sätze muss die Voraussetzung gemacht werden, dass dem betrachteten Stoffe ein einheitliches Molekulargewicht zukommt, derselbe sich also nicht im Dissociationszustande befindet. Bei Stoffen, die ein Gemisch von Molekülen verschiedener Grösse bilden, liegt nun die Annahme nahe, dass für jede Gattung von Molekülen obige Sätze Gültigkeit besitzen, eine Annahme, welche bis zu einem hohen Grade durch theoretische Betrachtungen wahrscheinlich gemacht werden kann. Chlorwasserstoff, welcher als Gas ein einheitliches Molekulargewicht besitzt, in Lösung jedoch im Dissosiationszustande sich befindet, gehorcht dementsprechend nicht dem Henryschen Gesetze in dem gewöhnlichen Sinne. Nach der soeben ausgesprochenen Verallgemeinerung desselben müsste dasselbe gültig bleiben, wenn man nur einheitliche Moleküle, also Moleküle von der Grösse *HCl* in Betracht zieht. Hiermit stimmt auffallend, dass mit zunehmender Verdünnung der Partialdruck des Salzsäuregases über seiner wässerigen Lösung viel schneller abnimmt, als der wechselnden Verdünnung entspricht. Den Ionen kommt kein merkbarer Dampfdruck zu, weil andernfalls Salzsäuregas die Elektrizität leiten würde; sehr verdünnte Salzsäure kann daher nicht mit Wasser abdestillieren, was ebenfalls mit den bekannten Erfahrungen übereinstimmt. Ich selber überzeugte mich, dass, wenn man Salzsäure nach Beckmanns Siedemethode untersucht, sich nahe die Zahlen ergeben, wie sie sich unter Annahme einer absoluten Nichtflüchtigkeit des gelösten Gases im Voraus berechnen liessen.

Zu sehr eigentümlichen Resultaten gelangt man, wenn man, wozu nach aller Analogie Berechtigung vorhanden ist, auch jedem einzelnen Ion einen „spezifischen Teilungskoeffizienten“ zwischen zwei Lösungsmitteln oder zwischen Lösungsmittel und Vakuum zuschreibt. Dies würde zur Folge haben, dass die Ionen sich zwischen zwei Phasen nicht in elektrisch äquivalenter Menge verteilen, wenn auf sie keine andern Kräfte einwirken würden, als die aus der Existenz eines Teilungskoeffizienten sich ergebenden. Nun müssen aber bekanntlich im Innern einer homogenen Phase die Ionen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sein; damit dies geschieht, muss eine andere Kraftwirkung hinzutreten, und man erkennt leicht, dass diese elektrostatischer Natur sein, d. h. dass zwischen zwei homogenen Phasen im allgemeinen eine elektrische Doppelschicht sich ausbilden wird. Ich muss auf ein weiteres Eingehen hier verzichten, weil die elektrische Dissociation in anderen Phasen als in wässeriger Lösung noch nicht untersucht worden ist.

Ein osmotischer Versuch.

Von

W. Nernst.

(Mit einem Holzschnitt.)

Der Mechanismus der „halbdurchlässigen" Membrane, mit denen man bisher experimentiert hat, ist uns durchaus unbekannt, indem wir keinen Grund anzugeben wissen, weshalb das Wasser z. B. eine Ferrocyankupfermembran zu durchdringen vermag, nicht aber der darin gelöste Rohrzucker. Wenn nun auch für die thermodynamischen Betrachtungen die spezifische Natur der halbdurchlässigen Wände unwesentlich ist, so spielen letztere in der Natur doch eine so eminent wichtige Rolle, dass ein Einblick in ihre Wirkungsweise zu gewinnen eine Aufgabe von grösster Wichtigkeit darstellt.

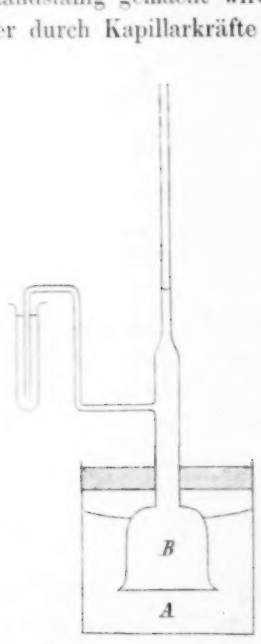
Ich möchte daher nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass sich auf Grund der in vorstehender Abhandlung abgeleiteten Löslichkeitsgesetze die Existenz und Wirksamkeit gewisser halbdurchlässiger Membrane vorhersehen lässt.

Denken wir uns nämlich zwei Lösungen desselben Lösungsmittels aber mit verschiedenem Molekulargehalt von einander durch ein Häutchen geschieden, welches aus einem zweiten, mit dem ersteren nicht in allen Verhältnissen mischbaren Lösungsmittel gebildet ist. Die in dem ersten Lösungsmittel befindlichen Körper sollen im zweiten sehr wenig löslich sein; dann wird offenbar das Flüssigkeitshäutchen eine semipermeable Wand darstellen, welche durchlässig ist für das Lösungsmittel, nicht aber für die darin befindlichen Körper.

Es befinde sich also z. B. eine Wasserschicht zwischen zwei Lösungen von Benzol in Äther. Dann kann der Äther die Zwischenwand passieren, nicht aber oder wenigstens nicht in merklichem Grade das Benzol, welches aus dem Äther nicht in merklicher Menge in das Wasser übergeht. Sind die beiden Lösungen isosmotisch, so wird sich nach dem Löslichkeitsgesetze der Äther zu beiden Seiten der Wasserschicht zu gleicher Konzentration in dieser lösen und somit kein Grund für eine Wanderung des Äthers durch die trennende Wand vorhanden sein. Ist

die Molekülzahl in beiden Lösungen hingegen verschieden, so kommt der Lösung mit geringerem osmotischem Drucke des Benzols eine grössere Löslichkeit in Wasser zu als der anderen; die unmittelbare Folge davon ist ein Konzentrationsgefälle des Äthers in der Zwischenschicht und ein dadurch bedingter Diffussionsvorgang, welcher Äther aus der verdünnteren in die konzentriertere Lösung transportiert. Gleichzeitig wird auf die trennende Wand ein einseitiger Druck ausgeübt, welcher der Differenz der osmotischen Druckgrössen in beiden Lösungen gleich ist.

Um diesen sichtbar zu machen, muss die Zwischenwand fixiert werden; dann muss die konzentriertere Lösung dieser Druckdifferenz entsprechend gehoben werden. Hinreichende Festigkeit verlieh ich dem Wasserhäutchen dadurch, dass ich es in eine tierische Membran einlagerte, welche also dieselbe Rolle spielt, wie die Thonzelle, vermöge deren bei Pfeffers Versuchen die zarte Ferrocyankupfermembran widerstandsfähig gemacht wird. In der thierischen Membran wird das Wasser durch Kapillarkräfte festgehalten; der Druck, welcher das Wasser herauszupressen vermag, wird um so grösser und die Zwischenwand um so widerstandsfähiger sein, je feiner die Poren der Membran sind.



Bei Ausführung des Versuchs verfuhr ich folgendermassen. An einem Trichter *B* der beigezeichneten Form (siehe Figur) war einerseits eine meterlange Kapillare, andererseits ein seitliches Ansatzrohr angeschmolzen. Die Öffnung des Trichters wurde mit einer dünnen Tierblase gut verbunden, welche vorher durch Auskochen unter dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe von Luft gut befreit und mit Wasser völlig gesättigt war. Durch das seitliche Ansatzrohr wurde der Trichter mit einer etwa 8prozentigen Lösung von Benzol in Äther gefüllt und durch Unterschieben eines mit Quecksilber gefüllten Reagensröhrchens jenes gut verschlossen; die Füllung wurde so reguliert, dass die ätherische Lösung bis in das Kapillarrohr hineinreichte. Das Ganze tauchte in ein Äther enthaltendes Gefäss *A*. Ein das Trichterrohr umschliessender gespaltener Kork beschränkte die Verdunstung des aussen befindlichen Äthers auf ein sehr geringes Mass; luftdicht darf der Korkverschluss natürlich nicht sein.

Die erwarteten Erscheinungen traten alsbald ein; es diffundierte Äther von *A* nach *B* und bewirkte so ein Ansteigen der Äthersäule im Kapillarrohr, dem darin herrschenden osmotischen Drucke des Benzols entsprechend. Bei einem Durchmesser der Trichteröffnung von 4 cm und einem Lumen der Kapillare von 0·1 cm innerer Weite betrug das Ansteigen der Äthersäule 5 cm bis 10 cm in der Stunde, und erreichte ihr Ende nicht früher, als bis das ganze Kapillarrohr mit Äther erfüllt war. Infolge des nicht unbeträchtlichen Druckes bauchte sich die Membran stark nach unten aus; um dies zu verhindern, band ich einen gitterförmig ausgefeilten Kork darunter, welcher der Membran hinreichenden Halt gewährte und den Zutritt des aussen befindlichen Äthers zu ihr nur wenig beeinträchtigte.

Der innen wie aussen befindliche Äther muss natürlich mit Wasser vorher gesättigt sein, weil er andernfalls durch Lösung des Wassers die Zwischenwand zerstören würde. Man thut ferner gut, dem innen befindlichen Äther irgend einen in Wasser schwer löslichen Farbstoff (ich wählte Jod) spurenweise zuzusetzen, einerseits um die Äthersäule in der Kapillare besser sichtbar zu machen, besonders aber um den guten Abschluss des Wasserhäutchens zu prüfen; falls dasselbe nämlich undicht wird, indem es, was bisweilen vorkam, durch den Druck der darauf lastenden Äthersäule herausgepresst wird, so verrät sich dies durch eine sofortige Färbung des aussen befindlichen Äthers. Vielleicht eignet sich die soeben beschriebene Versuchsanordnung zur Demonstration der osmotischen Erscheinungen; zu einer absoluten Messung dürfte sie wegen der doch zu geringen Widerstandskraft der Membran weniger brauchbar sein. Hingegen liesse sich der Versuch unschwer in eine Form bringen, welche den osmotischen Druck zweier verschiedener Lösungen des gleichen Lösungsmittels zu vergleichen gestattete und so ähnlich, wie von Tammann[1]) geschehen, das Aufsuchen isosmotischer Lösungen ermöglichen würde.

Kennt man die Dicke der trennenden Wasserschicht, so liesse sich mit Hilfe der aus meinen früher gegebenen Formeln jedenfalls annähernd leicht zu berechnenden Diffusionskonstante des Äthers im Wasser auch die Geschwindigkeit, mit welcher der Äther in die konzentriertere Lösung eintritt, ohne weiteres im Voraus berechnen. Bis zu welcher Höhe die Äthersäule bei hinreichender Festigkeit der trennenden Wand ansteigen würde, ist natürlich allein durch den Molekulargehalt der Lösungen völlig bestimmt.

[1]) G. Tammann, Wied. Ann. **34**, 299. 1888.

Vergleichen wir zum Schluss die beschriebene osmotische Zelle mit einer Pflanzenzelle,[1]) so sind offenbar Zellsaft und Benzollösung, Protoplasma und Wasserschicht, Zellwand und tierische Membran, sowie die die Pflanzzelle aussen bespülende Lösung und der aussen befindliche Äther einander vollkommen entsprechend. Um die Fähigkeit des Protoplasmas, dem Wasser den Durchgang zu gestatten, nicht aber den darin gelösten Körpern, zu erklären, liegt die Annahme nahe, dass jenes ein Lösungsmittel für Wasser, nicht aber für die darin gelösten Substanzen sei. Man erkennt dann sofort, dass hiernach im allgemeinen wegen der verschiedenen Löslichkeit der das Protoplasma innen und aussen bespülenden Lösungen in jenem ein Diffusionsgefälle sich herstellen wird, welche Wasser entweder von innen nach aussen oder in umgekehrter Richtung durch das Protoplasma hindurchtransportiert. Aus dem Löslichkeitsgesetze würden daher die beobachteten Erscheinungen sich genau so herleiten lassen, wie bei den oben beschriebenen Versuchen.

Die Annahme, dass das Protoplasma eine Flüssigkeit ist, dürfte übrigens kaum auf Widerspruch stossen.[2]) Auch Quincke[3]) gelangte auf Grund seiner Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften fester und flüssiger Lamellen zu dem Ergebnis, dass der Protoplasmaschlauch aus einer sehr dünnen flüssigen Membran besteht, die den Zellinhalt in geschlossener Oberfläche umhüllt. Über die Natur derselben äussert sich Quincke, dass sie mit Wasser nicht in jedem Verhältnis mischbar ist und vielleicht aus einem fetten Öl oder flüssigen Fett besteht.

Um die Erscheinungen auch hier quantitativ zu beherrschen, bedürfte es der Kenntnis der Konzentration, bis zu welcher sich reines Wasser oder eine wässerige Lösung von bekanntem Molekulargehalt im Protoplasma löst, sowie der Diffusionskonstante vom Wasser im Protoplasma. Bei bekannten Dimensionen des letzteren liesse sich dann die Intensität des jenes durchfliessenden Wasserstromes ohne weiteres berechnen.

---

[1]) Vgl. besonders die schönen Versuch von de Vries, in einer Abhandlung dieser Zeitschr. **2**, 415. 1889 in einer weiteren Kreisen verständlichen Form zusammengestellt.

[2]) Vgl. z. B. Berthold, Protoplasmamechanik. Leipzig 1887.

[3]) Quincke, Wied. Ann. **35**, 629. 1888.

Göttingen, Physikalisches Institut, Juni 1890.

Über die Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der Amine.

Von

N. Menschutkin.

Zweiter Teil.

Über den Einfluss des chemisch indifferenten flüssigen Mediums auf die Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden.

In der Abhandlung über die Geschwindigkeit der Esterbildung[1]) bei Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die Alkohole habe ich die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei Gegenwart einiger indifferenter Lösungsmittel (Benzol, Xylol, Hexan) untersucht und gefunden, dass dieselben einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung der Essigester ausüben. Ich habe mich schon damals dahin ausgesprochen, „dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion unter dem Einfluss der Lösungsmittel sich in weiten Grenzen ändern kann; dass die Reaktion sozusagen nicht von dem Medium, in welchem dieselbe sich vollzieht, getrennt werden kann; dass in die Geschwindigkeitskonstanten auch das Lösungsmittel mit einem gewissen Koeffizienten eingeht.“ Die vorliegende Untersuchung bildet den ersten Schritt, um den komplizierten Einfluss des Mediums in einfachere Faktoren zu zerlegen.

§ 1.

Um den Einfluss des flüssigen Mediums auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zu studieren, habe ich jetzt eine Reaktion gewählt, nämlich die Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden, die vollkommen verschieden von der Esterbildung ist und die Benutzung einer grösseren Anzahl der Lösungsmittel gestattet. Die experimentelle Methode war dieselbe wie die in der vorigen Abhandlung über die Bestimmung der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloidverbin-

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 611

dungen beschriebene.[1]) Es wurden dieselben analytischen Methoden, sowie dasselbe rechnerische Verfahren angewandt. Auch diesmal erfreute ich mich der bewährten Hilfe des Herrn M. Wassilieff, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Die Herstellung des chemisch-indifferenten flüssigen Mediums erfolgte durch die Wahl solcher flüssiger organischer Verbindungen, von welchen man weiss, dass dieselben in keine chemische Wechselwirkung, sowohl mit Triäthylamin und den Alkyljodiden, als auch mit den sich bildenden Ammoniumverbindungen, gelangen. Ein Volum der Mischung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden im Verhältnis der Molekulargewichte wurde immer mit 15 Volumina der indifferenten Lösungsmittel zusammengebracht und die Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden ermittelt. Im Falle, dass die indifferenten Lösungsmittel, deren Volum stets das nämliche war, keinen spezifischen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion hätten, sondern lediglich mit ihrem Volum sich an der Reaktion beteiligten, sollte die Geschwindigkeit, bei gleicher Verdünnung, dieselbe sein. Der Versuch fällt anders aus: in gleichen Zeitintervallen bei 100° werden bei Gegenwart von verschiedenen Lösungsmitteln nicht gleiche Mengen des Jodids der Ammoniumbase gebildet, sondern sie variieren in weiten Grenzen. Das chemisch indifferente flüssige Medium übt einen mitunter starken Einfluss auf die Verbindung des Triäthylamins mit den Alkyljodiden aus. Wir wollen zunächst diesen Schluss belegen.

§ 2.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Geschwindigkeitsbestimmungen der Verbindung des Triäthylamins mit Äthyljodid in Gegenwart von 23 Lösungsmitteln und bei gleichen sonstigen Bedingungen. In der ersten Kolumne ist der Name des Lösungsmittels gegeben; die zweite Kolumne giebt die Geschwindigkeitskonstante für die Vereinigung der genannten Körper in dem Lösungsmittel; die dritte Kolumne giebt das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, indem die kleinste Konstante als Einheit angenommen ist; in der vierten Kolumne finden wir das nämliche Verhältnis bezogen auf die grösste Geschwindigkeitskonstante gleich 100 gesetzt; da die grösseren Konstanten genauer bestimmbar sind, so giebt diese letztere Kolumne richtigere Verhältniszahlen als die dritte.

[1]) Diese Zeitschr. 5, 589.

Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit Äthyljodid in verschiedenen Lösungen.

	Geschwindigkeitskonstante	Verhältniszahlen	
Kohlenwasserstoffe.			
Hexan, C_6H_{14}	0·000180	1	0·13
Heptan, C_7H_{16}	0·000235	1·3	0·17
Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$	0·00287	15·9	2·2
Benzol, C_6H_6	0·00584	38·2	4·4
Haloidverbindungen.			
Chlorpropyl, C_3H_7Cl	0·00540	30	4·0
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	0·0231	128	17·4
Brombenzol, C_6H_5Br	0·0270	150	20·3
α-Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$	0·1129	627	84·9
Einfache Äther.			
Äthylisoamyläther, $C_2H_5.O.C_5H_{11}$	0·000630	3·5	0·47
Äthyläther, $C_2H_5.O.C_2H_5$	0·000757	4·2	0·57
Phenetol, $C_2H_5.O.C_6H_5$	0·0212	117·7	16·0
Anisol, $CH_3.O.C_6H_5$	0·0403	223·9	30·3
Ester.			
Isobutylacetat, $C_4H_9O.CO.CH_3$	0·00577	32·1	4·3
Äthylacetat, $C_2H_5O.CO.CH_3$	0·0223	123·9	16·7
Äthylbenzoat, $C_2H_5O.CO.C_6H_5$	0·0259	143·9	19·4
Alkohole.			
Isobutylalkohol, $C_4H_9.OH$	0·0258	143·3	19·4
Äthylalkohol, $C_2H_5.OH$	0·0366	203·3	27·5
Allylalkohol, $C_3H_5.OH$	0·0433	240·5	32·5
Methylalkohol, $CH_3.OH$	0·0516	286·6	38·0
Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2.OH$	0·133	742·2	100·0
Ketone.			
Aceton, $CH_3.CO.CH_3$	0·0608	337·7	45·7
Aceton (14·5 Vol.) + Wasser (0·5 Vol.)	0·0889	493·9	66·9
Acetophenon, $CH_3.CO.C_6H_5$	0·1294	718·7	97·3

§ 3.

Die Resultate, die in der Tabelle verzeichnet sind, lassen keinen Zweifel, dass das chemisch indifferente flüssige Medium einen starken Einfluss auf die Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl ausübt. Die Geschwindigkeiten, mit der diese Verbindung erfolgt, sind äusserst verschieden: so z. B. wenn in einer Hexanlösung sich die Vereinigung mit der Geschwindigkeit = 1 vollzieht, erfolgt dieselbe Verbindung in Benzylalkohollösung mit 742·2facher Geschwindigkeit; in anderen Lösungsmitteln — mit Geschwindigkeiten, die zwischen den angeführten liegen. Die grösste der Geschwindigkeiten, die wir hier antreffen, stellt noch nicht das Maximum der Geschwindigkeit der Vereinigung des Triäthylamins mit Jodäthyl dar, es wird aus dem Folgenden ersichtlich, dass

z. B. bei Anwendung der Alkohole oder Ketone der Naphtalinreihe als Lösungsmittel wir noch grössere Geschwindigkeiten finden werden.

Die letzte Kolumne der Tabelle stellt uns den Einfluss des flüssigen Mediums auf die Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl unter anderer Beleuchtung dar. Wie bekannt, geht ohne Anwendung der Lösungsmittel die Verbindung genannter Stoffe sehr rasch vor sich; die Lösungsmittel vermindern in verschiedenem Mass die Geschwindigkeit dieser unmittelbaren Reaktion. Die dritte Kolumne der Tabelle zeigt aber den Grad, in welchem verschiedene Lösungsmittel hemmend in die Reaktion eingreifen.

Es ist somit der Satz, dass die sogenannten chemisch indifferenten Lösungsmittel die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen beeinflussen, als bewiesen zu betrachten.

Wir gehen zur Untersuchung der Ursache über, die einen so mannigfaltigen Einfluss der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Reaktion zur Folge hat, und wollen schon jetzt den Satz aufzustellen: die Änderung der Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit dem Jodäthyl in verschiedenen flüssigen Medien ist durch deren Zusammensetzung sowie chemische Struktur bedingt.

Im folgenden Paragraphen wird der Beweis dieses Satzes erbracht.

§ 4.

Der Einfluss der Zusammensetzung organischer Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der von uns studierten Reaktion äussert sich in verschiedenen Richtungen, welche wir in folgenden Abschnitten betrachten werden:

a) Einfluss der chemischen Funktion des Lösungsmittels;

b) Einfluss des Molekulargewichts, wenn Glieder einer homologen Reihe als Lösungsmittel angewandt werden;

c) Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Geschwindigkeit der chemischen Verbindung;

d) Einfluss der Substitution des Wasserstoffs in den Lösungsmitteln durch Elemente sowie zusammengesetzte Gruppen.

a) Die chemische Funktion des organischen Lösungsmittels äussert sich überaus scharf an der Geschwindigkeit der Reaktion, wenn man Verbindungen einer und derselben Reihe mit einander vergleicht. Die kleinsten Geschwindigkeiten trifft man bei den Kohlenwasserstoffen und einfachen Äthern an; die Ester, sodann die Alkohole und endlich die Ketone, als Lösungsmittel angewandt, zeigen immer grössere und grössere Geschwindigkeiten. Folgende zwei Zusammenstellungen bewei-

sen das Gesagte. In allen folgenden Tabellen werden wir die Zahlen der dritten Kolumne der Tabelle (bezogen auf Hexan als Einheit) benutzen.

I	k	II	k
Hexan, C_6H_{14}	1	Benzol, C_6H_6	38·2
Äthyläther, $C_2H_5.O.C_2H_5$	4·2	Phenetol, $C_6H_5.O.C_2H_5$	117·7
Äthylacetat, $C_2H_5.O.CO.CH_3$	123·9	Äthylbenzoat, $C_6H_5.CO.C_2H_5$	143·9
Äthylalkohol, $C_2H_5.OH$	203·3	Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2.OH$	742·2
Aceton, $CH_3.CO.CH_3$	337·7	Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$	718·7

Es will scheinen, als ob die Verbindungen, welche Hydroxylgruppen enthalten, Alkohole und Säuren, sowie Derivate dieser letzteren (Ester, Ketone) die besseren Medien zur Fortpflanzung der chemischen Prozesse darstellen. Mit den Säuren selbst kann der Versuch mit Triäthylamin und Jodäthyl nicht ausgeführt werden, ich erinnere aber daran, dass bei der Bildung des Essigesters (aus dem Essigsäureanhydrid und den Alkoholen), sogar bei Verwendung der Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel, wir sehr grosse Geschwindigkeitskonstanten antreffen.

b) Der Einfluss des Molekulargewichts der Verbindungen auf die Geschwindigkeit der Reaktion lässt sich bemerken, wenn man Glieder einer homologen Reihe als Lösungsmittel verwendet. Bei grösserem Molekulargewicht, wird in diesem Fall das Medium für die Geschwindigkeit der Reaktion immer mehr und mehr unvorteilhaft. Um dieses zu demonstrieren, mögen folgende Beispiele genügen:

I	k	II	k
Methylalkohol, $CH_3.OH$	286·6	Anisol, $C_6H_5.OCH_3$	223·9
Äthylalkohol, $C_2H_5.OH$	203·3	Phenetol, $C_6H_5.OC_2H_5$	117·7
Isobutylalkohol, $C_4H_9.OH$	143·8		

c) Der Einfluss der mehrfachen Bindungen ist sehr gross: die mehr und mehr ungesättigte Zusammensetzung des Lösungsmittels bedingt immer grösser werdende Geschwindigkeiten der Reaktion. Schon beim Vergleich der Allylverbindungen mit denen der Grenzreihe sieht man die Geschwindigkeit sofort steigen:

Äthylalkohol, $CH_3.CH_2.OH$ $k = 203·3$
Allylalkohol, $CH_2=CH.CH_2.OH$ 240·5

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der aromatischen Verbindungen: unabhängig von ihrer chemischen Funktion erweisen sie sich als der Reaktion am meisten vorteilhaft und erzeugen die grössten Geschwindigkeiten der Verbindung des Triäthylamins mit dem Jodäthyl. Folgende Zusammenstellung der Geschwindigkeitskonstanten bestätigt das Gesagte.

C_6H_{14}	$k = 1$	$CH_3.CO.OC_2H_5$	123·9	$C_2H_5.OC_2H_5$	4·2
C_6H_6	38·2	$C_6H_5.CO.OC_2H_5$	143·9	$C_6H_5.OC_2H_5$	117·7

$CH_3.CH_2.OH$	$k = 203·3$	$CH_3.CO.CH_3$	337·7
$C_6H_5.CH_2.OH$	742·2	$C_6H_5.OH.CH_2$	718·7

Da ich die Absicht habe, den Einfluss der ungesättigten Struktur der Kohlenstoffverbindungen auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen eingehender zu untersuchen, so ziehe ich einstweilen keine weiteren Schlüsse aus diesen Zusammenstellungen. Naphtalinverbindungen zeigen noch grössere Geschwindigkeitskonstanten als die Derivate des Benzols:

Brombenzol, C_6H_5Br	$k = 150$
α-Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$	627

Ich kann die Besprechung dieser Verhältnisse nicht schliessen, ohne auf den folgenden Umstand aufmerksam zu machen. Indem wir in dieser Abhandlung eine und dieselbe Reaktion — die Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl — in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel erforschen, kommen wir zu gewissen Regelmässigkeiten in der Veränderung der Geschwindigkeit dieser Reaktion im Zusammenhange mit dem Molekulargewichte oder der ungesättigten Zusammensetzung der Lösungsmittel. Merkwürdigerweise beobachteten wir die nämlichen Regelmässigkeiten bei dem umgekehrten Versuch (beschrieben in der vorhergehenden Abhandlung,[1]) indem wir in einem und demselben Lösungsmittel die Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit den Jodiden oder Bromiden einer homologen Reihe oder mit den ungesättigten Haloidverbindungen bestimmten. In beiden Fällen äussert sich der Einfluss sowohl des Molekulargewichts, wie auch der ungesättigten Zusammensetzung auf dieselbe Weise, was nur dann möglich ist, wenn zwischen dem chemischen Hergang und dem Lösungsmittel, in welchem derselbe sich vollzieht, ein sehr inniger Zusammenhang stattfindet.

d) Es erübrigt uns, einige Bemerkungen über den Einfluss der Haloide sowie einiger zusammengesetzter Gruppen auf die Geschwindigkeitskonstante der Substitution des Wasserstoffs in den Kohlenwasserstoffen zu machen. Die Chlorverbindungen zeigen grössere Geschwindigkeitskonstanten als die ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffe:

Benzol, C_6H_6	$k = 38·2$	Hexan, C_6H_{14}	$k = 1$
Chlorbenzol, C_6H_5Cl	128	Chlorpropyl, C_3H_7Cl	30

[1]) Diese Zeitschr. 5, 589.

Brom scheint noch höhere Zahlen zu geben; übrigens kann zur Zeit nur die folgende Zusammenstellung gemacht werden:

Chlorbenzol, C_6H_5Cl	$k = 128$
Brombenzol, C_6H_5Br	158

Für einige aromatische Verbindungen können wir in der folgenden Zusammenstellung noch einige Werte für zusammengesetzte Gruppen geben (in Formeln durch Klammern bezeichnet). In der zweiten Kolonne ist die Geschwindigkeitskonstante (bezogen auf Hexan = 1) gegeben; in der letzten Kolonne der Effekt der Substitution auf die Geschwindigkeitskonstante.

	k	Diff. mit Benzol
C_6H_6	38·2	—
$C_6H_5[OC_2H_5]$	117·7	79·5
$C_6H_5[Cl]$	128·0	89·8
$C_6H_5[CO.OC_2H_5]$	143·9	105·7
$C_6H_5[Br]$	150	111·8
$C_6H_5[OCH_3]$	223·9	185·7
$C_6H_5[CO.CH_3]$	718·7	680·5
$C_6H_5[CH_2.OH]$	742·2	704

Die Tabelle zeigt, dass nicht die Haloide, sondern sauerstoffhaltige Gruppen am meisten die Geschwindigkeitskonstanten erhöhen. Ob solche Geschwindigkeitskoeffizienten auch in anderen Reihen denselben Wert haben werden, ist aus Mangel an numerischen Daten nicht zu beantworten.

Durch vorstehende Erörterungen glaube ich bewiesen zu haben, dass die Änderung der Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit dem Jodäthyl in verschiedenen sogenannten indifferenten flüssigen Medien durch deren Zusammensetzung sowie chemische Struktur bedingt ist.

§ 5.

Wir kommen somit zu dem Schlusse, dass es die chemischen Eigenschaften des Mediums sind, deren Einfluss die verschiedene Geschwindigkeit der Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl bedingt. Den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel können wir nach diesen Versuchen nur einen verhältnismässig nicht bedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion zusprechen. Die untersuchten Lösungsmittel haben sehr verschiedene physikalische Eigenschaften (z. B. Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Ausflussgeschwindigkeit und desgl. mehr), indessen ist ihre Wirkung auf den chemischen Prozess durch ihre chemische Zusammensetzung bedingt. Übrigens wollen wir den Leser

auf eine diesbezügliche Analogie aufmerksam machen. Obgleich die organischen Verbindungen Nichtleiter der Elektrizität sind, erlangen sie durch Zusammenbringen mit einigen anderen Verbindungen, z. B. mit Chlorwasserstoff, die Eigenschaft, die Elektrizität leiten zu können. Nach Versuchen von J. Kablukoff[1]) ist die Leitungsfähigkeit der Lösungen des Chlorwasserstoffs in Kohlenwasserstoffen, sowie Äther äusserst gering; viel besser leiten die alkoholischen Lösungen (die mit höherem Molekulargewicht schlechter als die mit niedrigerem); am grössten ist die Leitungsfähigkeit der alkoholischen Lösungen in Gegenwart von Wasser. Im Grossen und Ganzen kann man die analogen Veränderungen in der Leitungsfähigkeit der Medien mit den Veränderungen, welche dieselben Medien in der Geschwindigkeit der Vereinigung des Triäthylamins mit Jodäthyl verursachen, nicht verkennen. Inwieweit ein solcher Parallelismus stattfindet, müssen weitere Untersuchungen klarlegen.

§ 6.

In diesem Paragraphen wollen wir untersuchen, inwieweit man die Schlüsse verallgemeinern kann, die wir bei der Besprechung der Geschwindigkeit der Verbindung des Jodäthyls mit Triäthylamin gewonnen haben. Wird die Geschwindigkeit des chemischen Prozesses durch dieselben Medien immer auf die nämliche Weise verändert? In dieser Richtung sind einstweilen wenige Versuche ausgeführt, die aber bejahend die oben aufgestellte Frage beantworten.

Wir haben die Verbindung des Propyljodids mit Triäthylamin studiert und die Geschwindigkeit dieser Reaktion in vier verschiedenen Lösungsmitteln unter sonst gleichen Bedingungen, wie oben bei der Verbindung des Jodäthyls, ermittelt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle I gegeben. Um den Vergleich zu erleichtern, sind in der Tabelle II Zahlen für die Verbindung des Jodäthyls in Gegenwart derselben Lösungsmittel gegeben. In beiden Tabellen sind in der letzten Kolumne die Konstanten auf die grösste derselben gleich 100 bezogen.

Tabelle I.

Geschwindigkeit der Verbindung des Propyljodids mit Triäthylamin.

	Konstante	Verhältnis
Benzol, C_6H_6	0·000945	3·2
Brombenzol, C_6H_5Br	0·00570	19·2
Aceton, $CH_3.CO.CH_3$	0·0116	39·7
Acetophenon, $CH_3.CO.C_6H_5$	0·0292	100·0

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 429.

Tabelle II.

Geschwindigkeit der Verbindung des Äthyljodids mit Triäthylamin.

	Konstante	Verhältnis
Benzol, C_6H_6	0·00584	4·5
Brombenzol, C_6H_5Br	0·0270	20·0
Aceton, $CH_3.CO.CH_3$	0·0608	46·9
Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH_3$	0·1294	100·0

Wie zu erwarten war, sind die Geschwindigkeitskonstanten für Propyljodid in sämtlichen Lösungsmitteln kleiner als diejenigen des Äthyljodids, indessen kommen sich die Verhältniszahlen sehr nahe: d. h. in beiden Fällen haben die Lösungsmittel nicht nur in der nämlichen Richtung, sondern auch in dem nahe gleichen Mass die Geschwindigkeit der Reaktion verändert. Da die untersuchten Lösungsmittel die kleinsten, wie auch die grössten und mittleren Geschwindigkeitskonstanten darstellen, ist die Annahme, dass wir auch in allen anderen Medien denselben Parallelismus finden werden, begründet.

Auch bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Esterbildung sind wir in Bezug auf den ähnlichen Einfluss der Lösungsmittel für die Bildung der Ester der verschiedenen Alkohole (durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids) zu demselben Schluss gelangt.

§ 7.

Die beschriebenen Versuche führen zu dem Schluss, dass es bei dem Studium des chemischen Vorganges unentbehrlich ist, die Eigenschaften des Mediums, in welchem der chemische Prozess vor sich geht, im Auge zu haben. Schwache Reaktionen können durch geeignete Wahl des Lösungsmittels eher zu Stande kommen; umgekehrt, bei energisch verlaufenden Reaktionen kann man, falls nötig, durch Anwendung z. B. von Kohlenwasserstoffen (wohl auch Äthern der Grenzreihe) als Lösungsmittel den Prozess abschwächen. In dieser Hinsicht war die Wahl des Benzols als Lösungsmittel bei der Untersuchung der Esterbildung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Alkohole glücklich getroffen.

Dieselben Folgerungen haben Anwendung nicht nur für die chemischen Reaktionen, die unter Anwendung von Lösungsmitteln verlaufen, sondern auch überhaupt für die Prozesse, die zwischen flüssigen chemischen Verbindungen stattfinden. Es können gewiss Fälle vorkommen, wo der flüssige Körper, welcher in die Reaktion eingeht, gleichzeitig ein für diese Reaktion ungünstiges Medium darstellt. Ein schönes Beispiel derartiger Verhältnisse kann ich aus meinen Studien über die Einwirkung

der Essigsäure auf Anilin anführen.[1]) Indem ich den Einfluss der chemischen Masse auf das Gleichgewicht zwischen diesen Verbindungen studierte, hatte ich Gelegenheit, das Gleichgewicht und die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei Überschuss sowohl des Anilins, als der Essigsäure zu studieren. Im ersten Fall ist das Medium vorwiegend aus Anilin gebildet; im zweiten Fall ist die Essigsäure das Medium. Folgende Geschwindigkeiten und Grenzen sind in diesen beiden Fällen beobachtet worden. Die Reaktion wurde bei 155° ausgeführt. In den Tabellen sind die Grenzen, sowie die in den ersten 15 Minuten in Acetanilid übergeführten Mengen Anilin (Tabelle I) oder Essigsäure (Tabelle II), in Prozenten ausgedrückt, gegeben.

Tabelle I.

Moleküle Anilin gegen 1 Mol. $C_2H_4O_2$	15 Min.	Grenze
1	34·7	79·7
2	28·7	91·3
3	23·5	94·6
8	17·1	96·6

Tabelle II.

Moleküle Essigsäure gegen 1 Mol. Anilin	15 Min.	Grenze
1	34·7	79·7
2	57·3	96·9
4	78·1	99·8

In der ersten Tabelle sehen wir, dass die Vermehrung des Anilins die Geschwindigkeit der Bildung des Acetanilids vermindert; in der zweiten Tabelle erblicken wir umgekehrt, dass die Vermehrung der Essigsäure die Geschwindigkeit der Reaktion vermehrt. Anilin stellt für die Bildung des Acetanilids ein viel unvorteilhafteres Medium als die Essigsäure dar. Wenn nun bei chemischen Gleichgewichten die chemische Masse der aufeinander wirkenden Körper in entgegengesetzten Richtungen die Geschwindigkeiten der Reaktionen, die das Gleichgewicht bedingen, affiziert, so muss das Medium auch auf die Grenze einen Einfluss haben. Nach dem Gesetze der chemischen Massenwirkung muss die chemische Masse beider aufeinander einwirkender Körper einen gleich starken Einfluss auf die Grenze haben. Nach dem oben Gesagten wird dies in flüssigen Systemen kaum zu Stande kommen können, und in der That sehen wir, dass bei den chemischen Gleichgewichten die theoretischen Zahlen für die Grenze zwischen den Versuchszahlen zu stehen

[1]) Ber. 15, 1618.

kommen. Die chemische Masse derjenigen Verbindung, die ein schlechteres Medium darstellt, giebt Zahlen, wie auch zu erwarten war, die kleiner sind als es die Theorie fordert; das andere Medium giebt grössere Zahlen für die Grenze. Um ein Beispiel zu geben, werden wir wieder die Reaktion zwischen Anilin und Essigsäure betrachten und in der folgenden Tabelle stellen wir die gefundenen Grenzen mit den berechneten zusammen.

Anzahl der Moleküle	Anilin	Berechnete Grenze	Essigsäure
1	79·7	79·7	79·7
2	91·3	95·0	96·9
3	94·6	97·3	—
4	—	98·3	99·8
8	96·9	99·3	—

Die Vermehrung der chemischen Masse des Anilins giebt kleinere Grenzen als es die Theorie fordert; für die Essigsäure ist das umgekehrte der Fall.

§ 8.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die chemisch indifferenten Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit chemischer Prozesse, sowohl umkehrbarer als nicht umkehrbarer, haben. Dieses Verhalten legt das Zeugnis ab, dass zwischen dem sogenannten indifferenten Lösungsmittel und dem gelösten Körper eine gewisse Kontaktwirkung stattfindet, welche zur Folge hat, dass die Lösungen eines Körpers, je nach der Zusammensetzung und der Struktur des indifferenten Lösungsmittels, verschiedene chemische Eigenschaften betreffs der Änderung der Geschwindigkeit chemischer Prozesse, die in solchen Lösungen verlaufen, zeigen.

Die gefundenen Daten haben für die Lehre von Lösungen eine gewisse Wichtigkeit. Für wässerige Lösungen ist es längst dargethan, dass zwischen dem Wasser und den in demselben gelösten Körper mannigfache und komplizierte Vorgänge stattfinden können. Es zeigt sich nun, dass auch die durch organische Lösungsmittel gebildeten Lösungen nicht einfache Mischungen vorstellen, sondern mit spezifischen Eigenschaften begabt sind. Der Lösungsprozess zweier mit einander mischbarer flüssiger Verbindungen ist, wie es viele Chemiker schon längst annehmen, die erste Phase desjenigen Prozesses, welcher in weiteren Phasen eben der chemische Prozess ist.

So weit gehen unsere Versuche. Die weitere Untersuchung wird in der Richtung geführt werden, das Erlangte besser zu bekräftigen, sowie die Lösungen in organischen Lösungsmitteln weiter zu studieren und die

Beziehungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper näher aufzuklären.

§ 9.

In diesem Schlussparagraphen geben wir die numerischen Daten, aus welchen wir die in dieser Abhandlung gemachten Schlüsse gewonnen haben. Das rechnerische Verfahren, sowie die benutzten Zeichen sind schon in unserer letzten Abhandlung erörtert worden.[1])

I. Verbindung des Triäthylamins mit Äthyljodid.

Kohlenwasserstoffe.

Hexan, C_6H_{14} aus dem amerikanischen Petroleum; Siedepunkt 69°—71°; $d_{17}=0{\cdot}6917$.

	t	$x+x'$	$\frac{x'}{A'-x'}$	k
Nr. 1. $x=0{\cdot}4$	61′	1·5	0·01116	0·000186
$F=0{\cdot}6060$	91	2·1	0·01612	0·000181
$v=15{\cdot}1$	181	3·6	0·03319	0·000173
				$kA=0{\cdot}000180$

Heptan, C_7H_{16} aus dem amerikanischen Petroleum; Siedepunkt 98° — 99° bei 751 mm; $d_{16}=0{\cdot}7260$.

Nr. 2. $x=0$	91′	2·2	0·0225	0·000250
$F=0{\cdot}6081$	121	2·7	0·0276	0·000230
$v=14{\cdot}7$	151	3·5	0·0362	0·000242
	181	3·8	0·0395	0·000220
				$kA=0{\cdot}000235$

Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$: käufliches Isoxylol; Siedepunkt 138° bei 780 mm; $d_{16}=0{\cdot}8092$.

Nr. 3. $x=2{\cdot}0$	11′	4·6	0·0272	0·00272
$F=0{\cdot}6073$	31	9·9	0·0876	0·00292
$v=15{\cdot}2$	61	16·6	0·1750	0·00292
	121	26·4	0·3315	0·00276
	181	34·1	0·4871	0·00271
				$kA'=0{\cdot}00281$
				$kA=0{\cdot}00287$

Benzol. Wegen rascher Ausscheidung von $N(C_2H_5)_4J$ muss die Mischung in den Röhrchen selbst ausgeführt werden.

Nr. 4. $x=2{\cdot}0$	31′	16·7	0·1764	0·00588
	61	26·6	0·3351	0·00559
	91	36·7	0·5481	0·00609
	121	41·9	0·6868	0·00572
				$kA'=0{\cdot}00573$
				$kA=0{\cdot}00584$

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 589. 1890.

Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

Chlorpropyl, C_3H_7Cl; käufliches Präparat; Siedepunkt 47°—48° bei 756 mm; $d_{19\cdot6} = 0\cdot8907$.

	t	$x+x'$	$\frac{x'}{A'-x'}$	k
Nr. 5. $x = 3\cdot9$	31′	16·5	0·1509	0·00503
$F = 0\cdot6063$	61	26·8	0·3128	0·00521
$v = 15\cdot0$	91	35·3	0·4853	0·00529
	121	40·9	0·6260	0·00521
				$kA' = 0\cdot00518$
				$kA = 0\cdot00540$

Die Konstante ist etwas hoch, wegen der unter diesen Bedingungen stattfindenden Einwirkung von Chlorpropyl auf Triäthylamin.

Chlorbenzol, C_6H_5Cl; käufliches Präparat; Siedepunkt 131° bei 770 mm; $d_{20} = 1\cdot106$.

Nr. 6. $x = 2\cdot9$	6′	13·3	0·1200	0·0240
die Mischung in	11	20·4	0·2200	0·0220
den Röhrchen	21	32·2	0·432	0·0216
hergestellt	31	41·8	0·668	0·0223
				$kA' = 0\cdot0224$
				$kA = 0\cdot0231$

Brombenzol, C_6H_5Br; käufliches Präparat; Siedepunkt 156° bei 765 mm; $d_{20} = 1\cdot499$.

Nr. 7. $x = 4\cdot3$	6′	15·2	0·1283	0·0256
die Mischungen in	11	24·3	0·264	0·0264
den Röhrchen	21	37·7	0·536	0·0268
hergestellt	31	45·1	0·743	0·0248
				$kA' = 0\cdot0259$
				$kA = 0\cdot0270$

α-Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$; käufliches Präparat; Siedepunkt 277° bei 766 mm $d_{18\cdot5} = 1\cdot492$.

Nr. 8. $x = 14\cdot9$	11′	56·6	0·961	0·0961
$F = 0\cdot6075$	31	71·1	1·945	0·0648
$v = 15\cdot0$	61	80·9	3·450	0·0575

In Anbetracht der rasch abnehmenden Geschwindigkeit ist in der Tabelle die höchste Konstante $kA = 0\cdot1129$ eingeführt. Für kleinere $x + x'$ wird die Geschwindigkeit noch grösser sein.

Äther.

Äthylisoamyläther. Nebenprodukt von Trimethyläthylendarstellung durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Isoamyljodid. Siedepunkt 111·6° bei 763 mm; $d_{17} = 0\cdot759$.

Nr. 9. $x = 0$	61′	4·3	0·04075	0·000679
$F = 0\cdot6077$	95	5·9	0·05845	0·000615
$v = 15\cdot0$	121	7·0	0·07097	0·000591
	181	9·6	0·11443	0·000636
				$kA = 0\cdot000630$

Äthyläther, $C_2H_5.O.C_2H_5$; Siedepunkt 36° bei 762 mm; $d_{18} = 0.7163$.

	t	$x + x'$	$\frac{x'}{A' - x}$	k
Nr. 10. $x = 0$	66′	5·0	0·05057	0·000766
$F = 0.6060$	92	6·8	0·07081	0·000769
$v = 15.0$	121	8·5	0·0900	0·000750
	181	12·1	0·1342	0·000745
				$kA = 0.000757$

Phenetol, $C_2H_5.O.C_6H_5$. Im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 170° bei 766·5 mm; $d_{19·6} = 0.9676$.

Nr. 11. $x = 3.1$	6′	12·5	0·1074	0·0215
$F = 0.6077$	11	19·9	0·2097	0·0209
$v = 15.0$	21	32·5	0·4355	0·0217
	31	41·7	0·6621	0·0220
	61	53·7	1·093	0·0182
	121	69·5	2·177	0·0190
				$kA' = 0.02055$
				$kA = 0.0212$

Anisol, $CH_3.O.C_6H_5$. Im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 155° bei 765 mm; $d_{19} = 0.998$.

Nr. 12. $x = 4.1$	11′	30·9	0·386	0·0386
$F = 0.6073$	31	49·8	0·900	0·0300
$v = 15.0$	61	64·6	1·707	0·0289
	91	71·0	2·304	0·0256
	181	81·7	4·235	0·0235

Die Geschwindigkeit der Verbindung ist nicht konstant; in die Tabelle ist die Konstante der 11′ eingeführt: $kA = 0.0403$.

Ester.

Isobutylacetat, $CH_3.CO.OC_4H_9$. Im Laboratorium dargestellt; Siedepunkt 116°; $d_{17} = 0.8753$.

Nr. 13. $x = 1.4$	11′	6·8	0·0579	0·00579
$F = 0.6063$	31	15·9	0·1724	0·00575
$v = 14.5$	61	26·3	0·3377	0·00563
	91	34·0	0·4940	0·00560
				$kA' = 0.00569$
				$kA = 0.00577$

Bei weiterem Erhitzen vermindert sich die Geschwindigkeit.

Äthylacetat, $CH_3.CO.OC_2H_5$. Dargestellt im Laboratorium.

Nr. 14. $x = 2.8$	13′	23·1	0·264	0·0220
$F = 0.6080$	31	44·3	0·745	0·0248
$v = 15.2$	61	57·7	1·300	0·0217
	91	65·8	1·842	0·0205
	121	70·0	2·340	0·0195
				$kA' = 0.0217$
				$kA = 0.0223$

Äthylbenzoat, $C_6H_5.CO.OC_2H_5$; käufliches Präparat; Siedepunkt 211·5° bei 766 mm; $d_{18} = 1·054$.

	t	$x + x'$	$\frac{x'}{A' - x'}$	k
Nr. 15. $x = 4·1$	11′	25·5	0·287	0·0287
$F = 0·6083$	31	45·9	0·773	0·0258
$v = 15·0$	61	61·5	1·491	0·0248
	121	72·2	2·450	0·0204
				$kA' = 0·0249$
				$kA = 0·02599$

Ketone.

Aceton, $CH_3.CO.CH_3$; aus der Bisulfitverbindung; Siedepunkt 56·5° bei 747·5 mm; $d_{19·4} = 0·7967$.

Nr. 16. $x = 8·9$	17′	52·8	0·9301	0·0581
$F = 0·6060$	31	66·0	1·679	0·0560
$v = 15·0$	61	78·9	3·317	0·0553
	91	84·6	4·916	0·0546
	121	87·7	6·407	0·0538
	181	91·6	9·857	0·0547
				$kA' = 0·0554$
				$kA = 0·0608$

Die folgende Serie ist mit 14·5 Volumina Aceton und 0·5 Volumina Wasser ausgeführt.

Nr. 17. $x = 9·2$	6′	35·0	0·3948	0·0794
$F = 0·6073$	31	73·6	2·439	0·0813
	61	84·5	4·858	0·0809
	91	89·1	7·330	0·0814
	121	91·5	9·682	0·0807
				$kA' = 0·0807$
				$kA = 0·0889$

Acetophenon, $CH_3.O.C_6H_5$; käufliches Präparat; Siedepunkt 202° bei 776 mm; $d_{17·2} = 1·0317$.

Nr. 18. $x = 13·4$	6′	47·1	0·637	0·127
$F = 0·6136$	11	63·0	1·340	0·134
$v = 15·5$	21	72·9	2·195	0·109
	31	78·4	3·009	0·100
	61	86·5	5·415	0·0902
				$kA' = 0·112$
				$kA = 0·1294$

Alkohole.

Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH.CH_2OH$.

Nr. 19. $x = 2·0$	11′	21·2	0·243	0·0243
$F = 0·6061$	31	44·7	0·772	0·0257
$v = 15·0$	61	61·7	1·559	0·0259
	181	82·4	4·570	0·0254
				$kA' = 0·0253$
				$kA = 0·0258$

Äthylalkohol, $CH_3.CH_2.OH$.

	t	$x+x'$	$\frac{x'}{A'-x'}$	k
Nr. 20. $x=2\cdot4$	11′	27·9	0·353	0·0353
$F=0\cdot6076$	31	51·9	1·029	0·0343
$v=14\cdot5$	61	67·2	1·976	0·0329
	91	78·2	3·477	0·0386
	121	82·2	4·489	0·0373
				$kA'=0\cdot0357$
				$kA=0\cdot0366$

Allylalkohol, $CH_2=CH.CH_2.OH$.

Nr. 21. $x=2\cdot0$	11′	29·0	0·380	0·0380
$F=0\cdot6090$	21	46·6	0·835	0·0417
$v=14\cdot9$	31	57·7	1·316	0·0438
	61	73·1	2·643	0·0440
	91	80·6	4·051	0·0450
				$kA'=0\cdot0425$
				$kA=0\cdot0433$

Methylalkohol, $CH_3.OH$.

Nr. 22. $x=3\cdot3$	21′	50·4	0·949	0·0474
$F=0\cdot6070$	41	67·3	1·957	0·0489
$v=15\cdot0$	61	75·9	3·012	0·0502
	91	83·1	4·722	0·0522
	121	86·4	6·110	0·0509
				$kA'=0\cdot0499$
				$kA=0\cdot0516$

Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2OH$.

Nr. 23. $x=8\cdot0$	7′	44·7	0·659	0·109
$F=0\cdot6055$	11	58·4	1·211	0·121
$v=15\cdot0$	21	74·8	2·651	0·131
	31	80·5	3·718	0·123
	61	89·4	7·680	0·128
				$kA'=0\cdot123$
				$kA=0\cdot133$

II. Verbindung des Triäthylamins mit Propyljodid.

Benzol.

Nr. 24. $x=0$	31′	3·0	0·0308	0·001030
$F=0\cdot6326$	61	5·3	0·05596	0·000933
$v=14\cdot9$	92	7·5	0·08108	0·000901
	121	9·9	1·1098	0·000917
				$kA=0\cdot000945$

Brombenzol.

	t	$x+x'$	$\frac{x'}{A'-x'}$	k
Nr. 25. $x=1\cdot2$	11′	6·7	0·0590	0·00590
$F=0\cdot6270$	31	16·2	0·1790	0·00597
$v=15\cdot0$	61	25·8	0·3315	0·00553
	121	38·9	0·6171	0·00514
				$kA'=0\cdot00564$
				$kA=0\cdot00570$

Aceton.

Nr. 26. $x=2\cdot1$	11′	11·6	0·1075	0·0107
$F=0\cdot6280$	31	25·9	0·3212	0·0107
$v=14\cdot6$	91	52·1	1·044	0·0116
	121	60·0	1·447	0·0120
	181	69·4	2·200	0·0122
				$kA'=0\cdot0114$
				$kA=0\cdot0116$

Acetophenon.

Nr. 27. $x=3\cdot2$	6′	15·9	0·1510	0·0302
$F=0\cdot6297$	11	24·4	0·280	0·0280
$v=15\cdot0$	21	38·5	0·574	0·0287
	31	46·4	0·806	0·0269
	61	64·2	1·704	0·0284
	91	72·4	2·507	0·0279
				$kA'=0\cdot0283$
				$kA=0\cdot0292$

St. Petersburg, im Mai 1890.

Über das Verhalten des Mannits gegen Borsäure.

Von

Gaetano Magnanini.[1])

(Mit 3 Figuren im Text.)

Über das Verhalten der Borsäure und besonders der borsauren Salze gegen mehrwertige Alkohole giebt es verschiedene Beobachtungen. So hat Dignon[2]) beobachtet, dass bei Anwesenheit von Borax eine wässerige Lösung von Mannit das polarisierte Licht stark rechts dreht, und diese Erscheinung beruht nach Bouchardet[3]) auf der Thatsache, dass in der Lösung eine Verbindung besteht, welche diese Drehung bewirkt. Nach D. Klein[4]) zeigt Borax ein eigentümliches Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur gegen mehrwertige Alkohole: Behandelt man eine wässrige Lösung von Borax mit einer wässrigen Lösung von Erythrit, Dulcit, Lävulose oder Glucose, so erhält man Lösungen, welche saure Reaktion geben, mit Natriumcarbonat Kohlensäure entwickeln und freie Borsäure enthalten;[5]) verdünnt man mit viel Wasser, so verschwindet die saure Reaktion. Diese Erscheinungen können nach Klein dadurch erklärt werden, dass man die Existenz von Säureestern annimmt, welche zu ihrer Neutralisation eine grössere Menge Alkali als die im Borax enthaltene beanspruchen. Ferner wird die Löslichkeit von Dulcit in Wasser durch Zusatz von Borax stark erhöht, saurer borsaurer Kalk ist löslich in einer Mannitlösung[6]) und Dulcit wie Mannit erhöhen die sauren Eigenschaften einer Borsäurelösung. W. R. Dunstan,[7]) der sich mit ähnlichen Dingen beschäftigt hat, nimmt in diesen Lösungen die Existenz von Borsäureestern für jeden Alkohol an, ohne diese Annahme mit analytischen Resultaten zu stützen; auch Klein[8]) behauptet das gleiche; ihm gelang es, durch Behandeln mit Alkohol aus der Lösung von borsaurem Baryum in Mannit zwei nicht krystallisierbare Salze zu erhalten, welche jedoch nicht viel über die Konstitution der oben erwähnten Lösung aussagen.

[1]) Auf Wunsch des Verfassers übersetzt von M. Le Blanc. [2]) Compt. rend. **78,** 148. [3]) Compt. rend. **80,** 120. [4]) Compt. rend. **86,** 826 und **99,** 144. [5]) Senier und Lowe, Jahrb. 1878. S. 524. [6]) Bouchardet, l. c. [7]) Jahrb. 1882, S. 647 und 1883, S. 858. [8]) l. c.

Auf Veranlassung von Herrn Professor W. Ostwald habe ich nun einige Versuche angestellt, welche die Verhältnisse in Bezug auf Mannit klar legen. Ich habe die elektrische Leitfähigkeit von Borsäurelösungen, denen verschiedene Mengen Mannit zugesetzt waren, untersucht. Hierzu bediente ich mich der bekannten Kohlrauschschen Methode, indem ich das Telephon benutzte und der von Ostwald gegebenen Anleitung folgte.[1]) Die Messbrücke war ein Meter lang und die Temperatur betrug 25°; das Gefäss hatte die Arrheniussche Form. Die Elektroden waren von Platin; die Kapazität des Gefässes d. i. die Konstante k der Formel $\mu = k \frac{v.a}{W.b}$ wurde bestimmt, indem ich den Widerstand einer $^1/_{50}$-normalen KCl-Lösung mass, welch letztere nach Kohlrausch die molekulare Leitfähigkeit $\mu = 129{\cdot}7$ bei 25° besitzt. Ich erhielt so, sowohl am Anfange wie am Ende aller Beobachtungen, bei Einschaltung eines Widerstandes von 50 Ohm den Wert $a = 526{\cdot}1\,mm$, woraus sich $k = 116{\cdot}8$ berechnet.

Der angewendete Mannit wurde durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet. Eine bei 25° gesättigte Lösung zeigte eine Leitfähigkeit, welche den Werten $W = 6000$ und $a = 280\,mm$ entsprach. Die Borsäure wurde oftmals aus siedendem Wasser umkrystallisiert, bis ihre Leitfähigkeit sich nicht mehr änderte. Die verschiedenen von mir gebrauchten Präparate hatten in Lösungen, welche eine Grammmolekel Borsäure in zwei Liter Wasser enthielten, eine Leitfähigkeit, ausgedrückt durch $a = 175 - 185\,mm$ bei einem eingeschalteten Widerstande $W = 1000$.

Um das Auffinden von stöchiometrischen Beziehungen zu erleichtern, wurden die Lösungen von Mannit und Borsäure immer derart dargestellt, dass in einem bestimmten Volum der Lösung einfache Teile der bezüglichen Molekeln enthalten waren. Die erhaltenen Resultate stehen in der folgenden Tabelle und die Mengen von Mannit und Borsäure, welche angegeben sind, zeigen die Zahl der in einem Liter Lösung enthaltenen Grammmolekeln an. Die Volumina V (in Litern) geben für die untersuchten verdünnteren Lösungen die Volumina, in welchen die gleichen Mengen Mannit und Borsäure enthalten sind. Unter W in Ohm befinden sich die bezüglichen eingeschalteten Widerstände und unter a (in mm) die Längen des in Betracht kommenden Teiles der Brücke. Unter μ'_v und μ''_v (multipliziert mit 10^2) habe ich die molekularen elektrischen Leitfähigkeiten von Borsäure und Mannit

[1]) Diese Zeitschr. 2, 561.

berechnet, indem ich von der Annahme ausging, dass in beiden Fällen die Leitfähigkeit der Lösung nur durch die Anwesenheit der einen von beiden Substanzen bedingt wird. Bei μ'_v und μ''_v stehen endlich die Werte von v, d. h. die Volumina, in welchen eine Grammmolekel Borsäure resp. Mannit enthalten ist. Da die molekulare Leitfähigkeit eines Stoffes durch die Formel $\mu = k \cdot \frac{a \cdot V}{W \cdot b}$ ausgedrückt wird, wo V (in Litern) das Volum der Lösung ist, in welchem eine Grammmolekel des Elektrolyts enthalten ist, so sind in dieser Tabelle die Werte μ'_v und μ''_v nichts anderes als die Produkte aus den spezifischen Leitfähigkeiten und den bezüglichen Volumina v.

$1\,Bo(OH)_3 + 1\,C_6H_{14}O_6$	W	a	μ'_v	μ''_v
$V = 1$	100	503·4	118 (1)	118 (1)
$V = 2$	200	532·4	133 (2)	133 (2)
$V = 4$	400	508·0	120 (4)	120 (4)
$V = 8$	800	458·5	98·8 (8)	98·8 (8)
$V = 16$	1600	398·1	77·2 (16)	77·2 (16)
$V = 32$	3000	330·9	61·6 (32)	61·6 (32)
$V = 64$	6000	305	54·6 (64)	54·6 (64)
$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_2\,C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	200	564·0	75·5 (1)	151 (2)
$V = 2$	400	564·1	75·5 (2)	151 (4)
$V = 4$	800	527·1	65·0 (4)	130 (8)
$V = 8$	1600	475·3	52·9 (8)	105 (16)
$V = 16$	3200	419·9	42·3 (16)	84·6 (32)
$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_4\,C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	400	600·5	43·9 (1)	175 (4)
$V = 2$	800	584·0	41·0 (2)	164 (8)
$V = 4$	1600	543·2	34·7 (4)	139 (16)
$V = 8$	3200	491·1	28·2 (8)	113 (32)
$V = 16$	6400	446	23·5 (16)	94·0 (64)
${}^1/_2\,Bo(OH)_3 + 1\,C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	200	641·6	209 (2)	104 (1)
$V = 2$	400	649·2	216 (4)	108 (2)
$V = 4$	800	616·0	187 (8)	93·5 (4)
$V = 8$	1600	558·7	148 (16)	74·0 (8)
$V = 16$	3200	497	115 (32)	57·5 (16)
${}^2/_3\,Bo(OH)_3 + 1\,C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	200	654·8	166 (1·5)	111 (1)
$V = 2$	400	667·8	176 (3)	117 (2)
$V = 4$	800	638·8	155 (6)	103 (4)
$V = 8$	1600	585·5	123 (12)	82·4 (8)
$V = 16$	3200	521	94·6 (24)	63·0 (16)

$^3/_4 Bo(OH)_3 + 1 C_6H_{14}O_6$	W	a	μ'_v	μ''_v
$V = 1$	200	658·9	150 (1·33)	113 (1)
$V = 2$	400	674·5	161 (2·66)	120 (2)
$V = 4$	800	648·7	144 (5·33)	107 (4)
$V = 8$	1600	596·7	115 (10·6)	86·3 (8)
$V = 16$	3200	531·2	88·1 (21·3)	66·1 (16)
$^1/_4 Bo(OH)_3 + 1 C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	200	575·7	316 (4)	79·2 (1)
$V = 2$	400	573·4	313 (8)	78·4 (2)
$V = 4$	800	531·7	264 (16)	66·1 (4)
$V = 8$	1600	472·4	209 (32)	52·2 (8)
$V = 16$	3200	409·6	162 (64)	40·5 (16)
$^1/_5 Bo(OH)_3 + 1 C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	200	553·4	361 (5)	72·3 (1)
$V = 2$	400	549·1	355 (10)	71·0 (2)
$V = 4$	800	506·4	299 (20)	59·6 (4)
$V = 8$	1600	446·2	235 (40)	47·0 (8)
$V = 16$	3200	386	183 (80)	36·5 (16)
$1 Bo(OH)_3 + ^3/_4 C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	200	633·6	101 (1)	135 (1·33)
$V = 2$	400	646·8	107 (2)	143 (2·66)
$V = 4$	800	618·9	94·9 (4)	125 (5·33)
$V = 8$	1600	569·0	77·4 (8)	103 (10·6)
$1 Bo(OH)_3 + ^1/_5 C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	400	462·3	37·5 (1)	187 (5)
$V = 2$	800	543·3	34·7 (2)	173 (10)
$V = 4$	1600	504·5	29·5 (4)	147 (20)
$V = 8$	1600	295·5	24·5 (8)	122 (40)
$1 Bo(OH)_3 + ^2/_3 C_6H_{14}O_4$				
$V = 1$	200	615·5	93·4 (1)	140 (1·5)
$V = 2$	400	624·1	96·9 (2)	145 (3)
$V = 4$	800	594·0	85·4 (4)	128 (6)
$V = 8$	1600	541·8	69·1 (8)	104 (12)
$1 Bo(OH)_3 + ^1/_{10} C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	400	428·9	21·9 (1)	219 (10)
$V = 2$	800	397·7	19·3 (2)	193 (20)
$V = 4$	1600	359	16·4 (4)	164 (40)
$^1/_{10} Bo(OH)_3 + 1 C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	200	476·6	531 (10)	53·1 (1)
$V = 2$	400	469·1	516 (20)	51·6 (2)
$V = 4$	800	426·4	434 (40)	43·4 (4)
$V = 8$	1600	369·7	342 (80)	34·2 (8)
$1 Bo(OH)_3 + ^1/_8 C_6H_{14}O_6$				
$V = 1$	400	466·1	25·5 (1)	204 (8)
$V = 2$	800	437·9	22·7 (2)	182 (16)
$V = 4$	1600	398·0	19·3 (4)	154 (32)
$V = 8$	3200	362·3	16·6 (8)	133 (64)

$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_3\,C_6H_{14}O_6$	W	a	μ'_v		μ''_v	
$V = 1$	400	655·9	55·6	(1)	167	(3)
$V = 2$	800	647·4	53·6	(2)	161	(6)
$V = 4$	1600	610·7	45·8	(4)	137	(12)
$V = 8$	3200	559	37·0	(8)	111	(24)
$^1/_3\,Bo(OH)_3 + 1\,C_6H_{14}O_6$						
$V = 1$	200	604·9	268	(3)	89·3	(1)
$V = 2$	400	606·6	270	(6)	90·0	(2)
$V = 4$	800	567·9	230	(12)	76·6	(4)
$V = 8$	1600	509·7	182	(24)	60·7	(8)
$V = 16$	3200	448	142	(48)	47·3	(16)
$1\,Bo(OH)_3 + {}^1/_{2·5}\,C_6H_{14}O_6$						
$V = 1$	200	523·1	64·0	(1)	160	(2·5)
$V = 2$	400	517·0	62·4	(2)	156	(5)
$V = 4$	800	479·0	54·2	(4)	135	(10)
$V = 8$	1600	428·8	43·8	(8)	109	(20)
$V = 16$	3200	379·8	35·7	(16)	89·2	(40)

Betrachtet man die Werte der molekularen Leitfähigkeiten μ_v der Borsäure bei Anwesenheit verschiedener Mengen von Mannit und bei verschiedenen Verdünnungen, so fallen zwei Thatsachen auf. Die molekulare Leitfähigkeit der Borsäure (ohne Zusatz von Mannit), welche an und für sich noch nicht 6 Einheiten ausmacht, wird durch Anwesenheit von Mannit stark erhöht bis auf Werte, die grösser sind als 300 bis 500 Einheiten; dieser Zuwachs wächst mit wachsender Menge von Mannit. Bedenkt man nun, dass die wässrigen Mannitlösungen fast gar nicht leiten, so muss man in diesen Lösungen die Existenz eines (oder mehrerer) Elektrolyte annehmen, deren Menge eine regelmässige Funktion der zugesetzten Menge Mannit ist. Ferner ergiebt sich, dass die molekulare Leitfähigkeit von Borsäure bei Anwesenheit von Mannit mit wachsender Verdünnung abnimmt, ein Verhalten, das dem aller andern Elektrolyten entgegengesetzt ist, bei denen in Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie die molekularen Leitfähigkeiten mit wachsender Verdünnung zunehmen. Man muss also schliessen, dass die Menge des Elektrolyts, welcher sich aus Borsäure und Mannit bildet, auch eine Funktion des Volums d. h. der Menge zugesetzten Wassers ist. Bei der Reaktion zwischen Mannit und Borsäure also und folglich bei der Bedingung des chemischen Gleichgewichts zwischen diesen beiden Substanzen und dem Elektrolyten kommt wahrscheinlich das Wasser als aktive Masse in Betracht und der neue Elektrolyt erleidet mit wachsendem Volum offenbar eine hydrolytische Dissociation. Dieses Resultat ist im Einklang mit Kleins Versuchen, welcher

aus anderen Gründen ebenfalls hydrolytische Dissociation in der Lösung von Borsäure in Mannit annimmt.

Um die Erscheinung graphisch darzustellen, gebe ich den Gang der Kurven, welche man erhält, wenn man als Abscissen die Volumina v und als Ordinaten die molekularen Leitfähigkeiten μ'_v aufträgt.

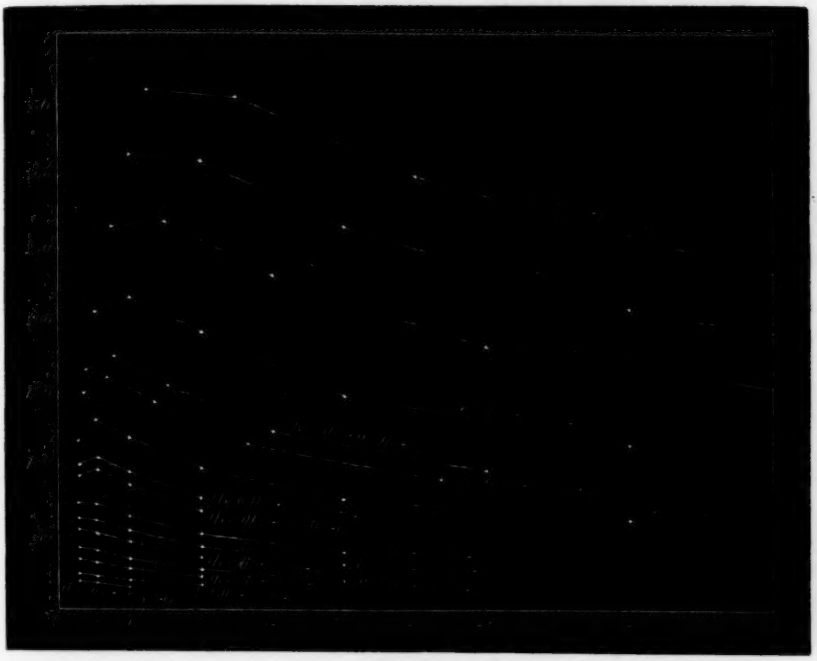


Fig. 1.

Ein Blick auf die Kurven lehrt, dass bei den oberen und unteren Kurven die Leitfähigkeit mit Vermehrung des Volums regelmässig abnimmt, bei den mittleren zunächst eine Zunahme eintritt, bald ein Maximum erreicht wird und dann eine Abnahme stattfindet. Diese Erscheinung versteht man sehr gut, wenn man erwägt, dass die Änderung der Leitfähigkeit durch die Änderung des Volums durch zwei entgegengesetzte Ursachen bedingt wird: die eine ist die elektrolytische Dissociation, durch welche die Leitfähigkeit in Bezug auf das Volum vergrössert, die andere die hydrolytische Dissociation, durch welche die in der Volumeneinheit enthaltene Menge des Elektrolyts und folglich auch die Leitfähigkeit vermindert wird. Je nachdem die eine oder die andere der beiden Ursachen überwiegt, steigt oder fällt die Kurve. Nun beziehen sich die mittleren Kurven auf Lösungen, deren spezifi-

sches Leitungsvermögen grösser ist, also einer grösseren Menge des in der Volumeinheit enthaltenen Elektrolyts entspricht; für sie ist also das Volum des Elektrolyts noch klein genug, um ein Überwiegen der elektrolytischen Dissociation über die hydrolytische zu ermöglichen. Die unteren und oberen Kurven beziehen sich dagegen auf Lösungen, welche eine kleinere Menge Mannit resp. Borsäure enthalten; folglich muss nach dem Guldberg-Waageschen Gesetz die Menge des in der Volumeneinheit enthaltenen Elektrolyts kleiner sein, und die hydrolytische Dissociation die elektrische überwiegen.

Bezeichnen wir mit m und b die Molekeln von Mannit und Borsäure und wenden wir die Guldberg-Waagesche Theorie auf die Bedingungen des chemischen Gleichgewichts zwischen Borsäure, Mannit und Wasser an, so werden wir im allgemeinen die Menge des Elektrolyts, welche in einem Volumen V enthalten ist, durch folgende Gleichung ausdrücken können: $y = k\frac{m^n b^p}{\varphi(V)}$, wo m^n und b^p die aktiven Massen von Mannit und Borsäure in Bezug auf die betrachtete chemische Reaktion sind, $\varphi(V)$ eine unbekannte Funktion des Volums und k ein Konstante ist.

Die Messungen, welche ich gemacht habe, gestatteten mir die Bestimmungen der Exponenten n und p und folglich des molekularen Verhältnisses, in dem Borsäure und Mannit sich mit einander verbinden. Zu diesem Zwecke ist es zunächst notwendig, den Einfluss des Volums zu eliminieren, weil Funktion φ bisher noch unbekannt ist. Ich habe also mit Hilfe der Kurven, deren Gang ich gezeichnet habe, so weit es notwendig war, die Werte μ'_v und μ''_v entsprechend einem bestimmten Volum $v = 4$ berechnet, und folgende Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Verhältnis zwischen $m : b$	μ'_4	μ''_4	Verhältnis zwischen $m : b$	μ'_4	μ''_4	Verhältnis zwischen $m : b$	μ'_4	μ''_4
$1\,b + 1\,m$	121	121	$^1/_4\,b + 1\,m$	316	74·4	$^1/_{10}\,b + 1\,m$	538	43·4
$1\,b + ^1/_2\,m$	65·0	151	$^1/_5\,b + 1\,m$	360	59·6	$1\,b + ^1/_8\,m$	19·3	215
$1\,b + ^1/_4\,m$	34·7	175	$1\,b + ^3/_4\,m$	94·9	134	$1\,b + ^1/_3\,m$	45·8	164
$^1/_2\,b + 1\,m$	216	93·5	$1\,b + ^1/_5\,m$	29·5	190	$^1/_3\,b + 1\,m$	269	76·6
$^2/_3\,b + 1\,m$	170	103	$1\,b + ^2/_3\,m$	85·4	140	$1\,b + ^1/_{2\cdot5}\,m$	54·2	177
$^3/_4\,b + 1\,m$	152	107	$1\,b + ^1/_{10}\,m$	16·4	232	—	—	—

In dieser Tabelle stellt μ'_4 die Leitfähigkeit der Flüssigkeit in Bezug auf eine Molekel Borsäure und μ''_4 dieselbe in Bezug auf eine Molekel Mannit dar. Wenn in dem Elektrolyten Borsäure und Mannit in äquimolekularen Mengen enthalten wären, so sollten wir im Ein-

klang mit dem Guldberg-Waageschen Gesetz in verschiedenen Lösungen, welche in demselben Volum die bezüglichen Mengen $x_{'}b+x_{''}m$ und $x_{''}b+x_{'}m$ enthalten, gleiche Leitfähigkeiten erwarten, und folglich gleiche Werte für μ'_4 und μ''_4, berechnet für x_1 oder für x_2. Aus der gegebenen Tabelle geht aber hervor, dass dies nicht der Fall ist, denn z. B. beim Vergleich der beiden Lösungen $1b+\frac{1}{10}m$ und $\frac{1}{10}b+1m$ finden wir für die erste $\mu'_4=16{\cdot}4$ und für die zweite $\mu''_4=43{\cdot}4$; dasselbe gilt für jeden beliebigen andern untersuchten Wert von x und $x_{''}$. Man muss also annehmen, dass in dem neuen Elektrolyten Borsäure und Mannit nicht in gleichen molekularen Mengen enthalten sind. Betrachtet man die Gleichung

$$y=k\frac{m^n b^p}{\varphi(V)},$$

so sieht man sogleich, dass die Mengen $x_{''}m$ und $x_{'}b$, welche in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit gleichwertig sind, das Mass der aktiven Massen von Borsäure und Mannit und unabhängig von der Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung sind, weil in diesem Falle y stets denselben Wert hat und die Leitfähigkeit konstant ist.

Um die Verhältnisse $x_{'}b+x_{''}m$, welchen gleiche Leitfähigkeit entspricht, zu bestimmen, habe ich die beiden folgenden Kurven konstruiert, indem ich auf einem Koordinatensystem als Ordinaten die Leitfähigkeiten μ'_v und μ''_v und als Abscissen die Mengen Mannit und Borsäure auftrug und in dem einen Falle die molekulare Menge Borsäure konstant, im andern Falle die molekulare Menge Mannit konstant und in beiden Fällen $=1$ setzte.

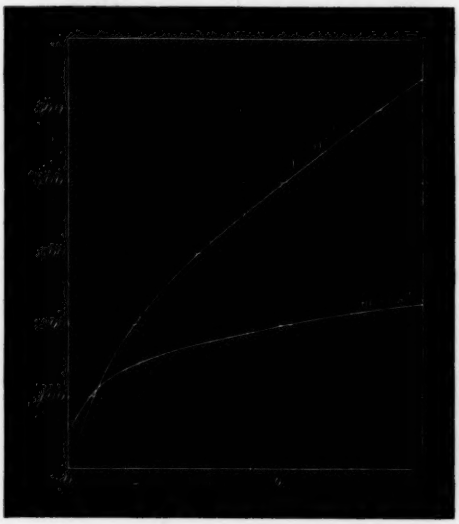


Fig. 2.

Aus diesen beiden Kurven habe ich die Mengen $x_{'}$ und $x_{''}$ berechnet, welche ein und derselben Ordinate $\mu'_4=\mu''_4$ entsprechen. Das Resultat dieser Berechnung ist folgendes: Die Mengen $x_{'}$ und $x_{''}$, welche ein und demselben Wert μ_4 auf den beiden Kurven entsprechen, stehen zu einander im Verhältnis $\sqrt[3]{x_{'}}:x_{''}$.

Um dies zu zeigen, gebe ich in folgender Tabelle unter $x_{'}$ die für die molekularen Mengen Borsäure bestimmten Werte, die sich auf die Kurve *m* beziehen, und unter $x_{''}$ die Mengen Mannit, welche auf der Kurve *b* derselben Leitfähigkeit entsprechen. In der dritten Kolumne stehen die Werte $\sqrt[3]{x_{'}}$.

Tabelle 2.

$x_{'}$	$x_{''}$	$\sqrt[3]{x_{'}}$	$x_{'}$	$x_{''}$	$\sqrt[3]{x_{'}}$	$x_{'}$	$x_{''}$	$\sqrt[3]{x_{'}}$
0·1	0·31	0·46	2·5	1·37	1·36	6·0	1·80	1·81
0·25	0·54	0·63	3·0	1·45	1·44	6·5	1·85	1·87
0·50	0·73	0·79	3·5	1·50	1·52	7·0	1·91	1·91
0·75	0·90	0·91	4·0	1·57	1·58	8·0	2·02	2·00
1·0	1·02	1·00	4·5	1·65	1·65	8·5	2·09	2·04
1·5	1·20	1·14	5·0	1·71	1·71	9·0	2·12	2·08
2·0	1·32	1·26	5·5	1·76	1·76	10·0	2·26	2·16

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werten $x_{''}$ und den berechneten $\sqrt[3]{x_{'}}$ sehr befriedigend; eine Ausnahme bilden die beiden ersten Zahlen; dieselbe wird jedoch verständlich, wenn man in Erwägung zieht, dass die Werte $x_{'}$ sich auf Lösungen beziehen, in denen eine sehr kleine Menge des Elektrolyts und ein grosser Überschuss Borsäure enthalten sind, und letztere eine Leitfähigkeit besitzt, welche in diesem Falle nicht vernachlässigt werden darf. Die gefundenen Werte $x_{''}$ müssen folglich in diesem Falle kleiner sein, als die entsprechenden berechneten Werte $\sqrt[3]{x_{'}}$.

Das Resultat dieser Untersuchung ist also folgendes: In wässrigen Lösungen, welche Mannit und Borsäure gemeinsam enthalten, existiert eine Verbindung[1]) im Verhältnis von 3 Molekeln Borsäure und 1 Molekel Mannit; diese Verbindung besteht nur bei Vorhandensein ihrer Dissociationsprodukte und wird durch Wasser dissociiert. Ihre Menge ist bei konstanter Temperatur eine Funktion des Volums und der gelösten Mengen von Borsäure und Mannit und wird in Bezug auf diese beiden Substanzen nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts bestimmt in der Weise, dass, wenn verschiedene Mengen von Borsäure und Mannit in einem gewissen Volum gelöst sind, die elektrische Leitfähigkeit der Lösung auch nach denselben Gesetzen bestimmt ist.

Dieses Resultat ist um so interessanter, als es eine neue Anwendung der Kenntnis der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen zum

[1]) Die Hypothese von der Existenz mehrerer Verbindungen in der Lösung steht nicht im Einklang mit der Einfachheit der gefundenen Verhältnisse.

Studium ihrer Konstitution zeigt. Ich habe gefunden, dass viele andere Substanzen, welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten, die elektrische Leitfähigkeit von Borsäurelösungen erhöhen, und wiewohl im allgemeinen die Erhöhung nicht gross genug zu sein scheint, um so sichere Schlüsse zu gestatten, so hoffe ich doch aus diesen Versuchen immerhin neue Ergebnisse zu erhalten. Eigentümlich scheint das Verhalten des Dulcit zu sein, bei dem ich einfache Verhältnisse nicht gefunden habe.

Sodann habe ich noch Versuche über die Änderung der Leitfähigkeit von Weinsäure bei Gegenwart von Borsäure angestellt. Ich bediente mich derselben Methode wie vorhin, nur benutzte ich als Widerstandsgefäss wegen der zu grossen Leitfähigkeit solcher Lösungen ein U-Rohr. Die Kapazität desselben entspricht bei $W = 1000$ für eine $^1/_{50}$-normale KCl-Lösung einem Werte von $a = 438{\cdot}2$. Die Reinheit der angewandten Weinsäure wurde durch Bestimmung der Dissociationskonstanten [1]) festgestellt. Die Messungen sind in den folgenden Tabellen in derselben Weise wie bei Mannit zusammengestellt. Unter λ befindet sich das spezifische Leitungsvermögen der Lösung, unter μ_v die molekulare Leitfähigkeit der Weinsäure bei Anwesenheit verschiedener Mengen Borsäure und bei verschiedenen Verdünnungen.

In der letzten Kolumne v stehen (in Liter) die Volumina, in denen eine Grammmolekel Weinsäure enthalten ist.

$^1/_{25}C_4H_6O_6 + {}^1/_2Bo(OH)_3$	W	a	λ	μ_v	v
$V = 1$	1000	571·1	4·42	110	25
$V = 1{\cdot}5$	1000	468·4	2·92	109	37·5
$^1/_{25}C_4H_6O_6 + {}^2/_3Bo(OH)_3$					
$V = 1$	1000	588·0	4·74	118	25
$V = 1{\cdot}5$	1000	486·0	3·14	118	37·5
$^2/_{25}C_4H_6O_6 + {}^2/_3Bo(OH)_3$					
$V = 1$	500	557·8	8·37	104	12·5
$V = 1{\cdot}5$	500	451·3	5·46	102	18·7
$V = 4{\cdot}5$	2000	523·2	1·82	102	56·3
$^4/_{25}C_4H_6O_6 + {}^2/_3Bo(OH)_3$					
$V = 1$	200	479·1	15·2	95·0	6·25
$V = 1{\cdot}5$	400	541·2	9·79	91·7	9·38
$V = 4{\cdot}5$	1000	478·2	3·01	84·6	28·2
$V = 13{\cdot}5$	3000	518·6	1·19	100	84·4

[1]) Ostwald, diese Zeitschr. **3**, 371. 1889.

$^{8}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{2}/_{3}\,Bo(OH)_3$	W	a	λ	μ_v	v
$V=1$	100	457·7	28·0	87·5	3·13
$V=1{\cdot}5$	200	519·6	17·9	83·9	4·68
$V=4{\cdot}5$	1000	613·2	5·26	74·0	14·1
$^{15}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{2}/_{3}\,Bo(OH)_3$					
$V=1$	100	591·7	48·1	80·0	1·67
$V=1{\cdot}5$	100	482·5	30·9	77·2	2·50
$V=4{\cdot}5$	450	545·0	8·84	66·2	7·50
$V=13{\cdot}5$	1350	541·3	2·90	65·2	22·5
$^{10}/_{25}\,C_4O_6H_6+{}^{2}/_{3}\,Bo(OH)_3$					
$V=1$	100	507·4	34·2	85·5	2·50
$V=1{\cdot}5$	150	497·1	21·8	81·7	3·75
$V=4{\cdot}5$	450	460·9	6·31	71·0	11·3
$V=13{\cdot}5$	1350	469·3	2·18	73·5	33·7
$V=40{\cdot}5$	4050	550(?)	1·00	101	101
$^{12}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{2}/_{3}\,Bo(OH)_3$					
$V=1$	100	546·0	40·0	83·3	2·08
$V=1{\cdot}5$	150	536·7	25·6	80·0	3·12
$V=4{\cdot}5$	450	498·4	7·33	68·8	9·38
$V=13{\cdot}5$	1350	499·4	2·45	69·0	28·1
$V=40{\cdot}5$	4050	575(?)	1·11	93·7	84·4
$^{15}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{1}/_{3}\,Bo(OH)_3$					
$V=1$	100	539·3	38·8	64·7	1·67
$V=1{\cdot}5$	150	528·7	24·8	62·0	2·50
$V=4{\cdot}5$	450	495·0	7·22	54·2	7·50
$V=13{\cdot}5$	1350	515·0	2·61	58·5	22·5
$V=40{\cdot}5$	4050	605(?)	1·25	84·6	67·5
$^{10}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{1}/_{20}\,Bo(OH)_3$					
$V=1$	300	536·7	12·8	31·7	2·5
$V=1{\cdot}5$	450	546·3	8·85	33·2	3·75
$V=4{\cdot}5$	1350	599·7	3·69	41·5	11·2
$^{15}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{1}/_{4}\,Bo(OH)_2$					
$V=1$	100	508·5	34·3	57·2	1·67
$V=1{\cdot}5$	150	499·0	22·1	55·2	2·50
$V=4{\cdot}5$	450	473·2	6·62	49·6	7·50
$V=13{\cdot}5$	1350	506·4	2·52	56·6	22·5
$^{15}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{1}/_{10}\,Bo(OH)_3$					
$V=1$	100	395·6	21·7	36·1	1·67
$V=1{\cdot}5$	150	399·1	14·7	36·8	2·50
$V=4{\cdot}5$	450	416·2	5·26	39·5	7·5
$V=13{\cdot}5$	1350	489·0	2·35	53·0	22·5
$^{15}/_{25}\,C_4H_6O_6+{}^{1}/_{6}\,Bo(OH)_2$					
$V=1$	100	460·7	28·4	47·3	1·67
$V=5$	500	446·0	5·34	44·5	8·35
$V=15$	1500	505·4	2·26	56·5	25·0

Man kann die molekularen Leitfähigkeiten der Weinsäure bei Gegenwart verschiedener Mengen Borsäure graphisch darstellen, indem man auf ein Koordinatensystem als Abscissen die Volumina v und als Ordinaten die molekularen Leitfähigkeiten μ_v aufträgt. In der folgenden Figur habe ich auch die Kurve der molekularen Leitfähigkeit der Weinsäure selbst bei verschiedener Verdünnung gezeichnet, die zugesetzte Menge Borsäure ist hier also $= 0$. Dann habe ich an jede Kurve die Molekelzahl Borsäure angeschrieben, welche für jede Molekel Weinsäure zugesetzt war.

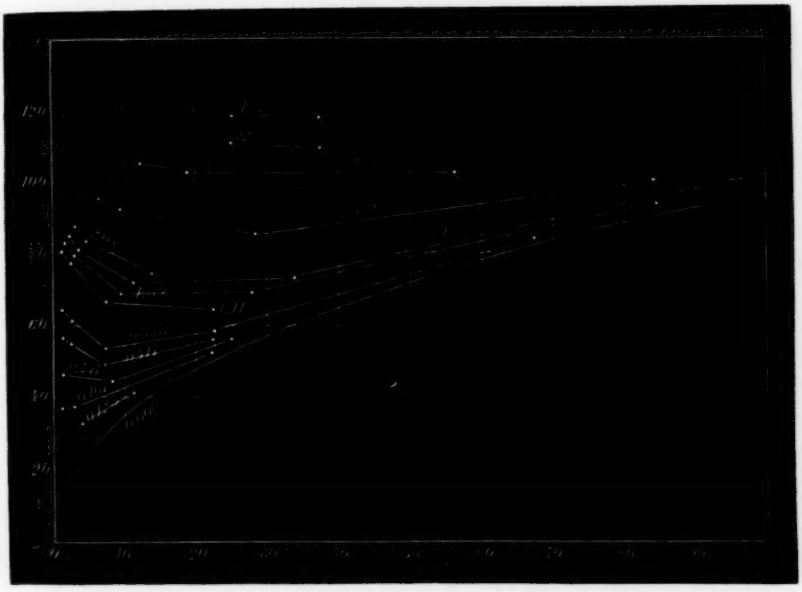


Fig. 3.

Betrachtet man den Gang dieser Kurven, so sieht man, dass derselbe ganz regelmässig ist, die molekulare Leitfähigkeit der Weinsäure ist eine stetige Funktion der zugesetzten Menge Borsäure, und je grösser diese Menge ist, um so grösser ist die Leitfähigkeit. Beachtenswert ist noch der Gang der Kurven, welche konkav nach oben sind; er beweist, dass in der Lösung von Weinsäure bei Vorhandensein von Borsäure mindestens eine Verbindung der beiden Substanzen besteht, welche hydrolytisch gespalten wird. Wenn die Lösung genügend konzentriert ist, so ist die Änderung der Leitfähigkeit μ_v, welche durch diese Spaltung bewirkt wird, grösser als die, welche im entgegengesetzten Sinne durch die Vergrösserung des Volums der Weinsäure und des

nicht zerlegten Elektrolyts stattfindet, und in diesem Falle steigt die Kurve ab; ist jedoch die Menge der Verbindung genügend klein, so überwiegt die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit der Weinsäure selbst und die Kurve steigt an. Offenbar streben alle die Kurven ein und demselben Vereinigungspunkte zu, welcher die molekulare Leitfähigkeit der Weinsäurelösungen für ein sehr grosses Volum darstellt, wo also die Verbindung vollständig dissociiert ist.

Herrn Professor Dr. W. Ostwald sage ich für seine stete liebenswürdige und freundliche Unterstützung meinen besten Dank.

Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände.

Von

W. Ostwald.

1. Die an der Berührungsfläche zweier Salzlösungen, welche durch Wechselwirkung einen amorphen Niederschlag geben können, entstehenden Niederschlagsmembranen sind bekanntlich von Traube entdeckt und auf ihre Eigenschaften untersucht worden. Die bemerkenswerteste dieser Eigenschaften ist die, dass sie ähnlich der das lebende Protoplasma umschliessenden Membran dem Wasser freien Durchtritt lassen, während sie viele im Wasser gelöste Stoffe völlig am Durchgang verhindern.

Pfeffer hat dann vor 13 Jahren gelehrt, diesen äusserst dünnen und leicht zerstörbaren Membranen eine solche Festigkeit zu geben, dass die zwischen Lösungen und reinem Wasser auftretenden unerwartet grossen Druckkräfte der Messung zugänglich gemacht werden können. Es ist allgemein bekannt, wie diese fundamentalen Arbeiten abgesehen von ihrer physiologischen Bedeutung in ihrer Verwertung durch J. H. van't Hoff zu einer Theorie der Lösungen geführt haben, welche den Kreis der von ihr umfassten und in numerische Beziehungen gebrachten Thatsachen täglich erweitert.

2. Damit scheint indessen das Gebiet der Erkenntnisse, welche uns das experimentelle Hilfsmittel der „halbdurchlässigen Wände" zugänglich macht, noch keineswegs erschöpft zu sein. Die Frage über den Zusammenhang zwischen der grösseren oder geringeren Permeabilität gelöster Stoffe durch eine gegebene Membran mit ihren anderen Eigenschaften insbesondere ist nur gelegentlich gestreift, nicht aber eingehend untersucht worden, obwohl gerade hier nicht unwichtige Aufschlüsse über die Natur der gelösten Stoffe zu erwarten sind.[1])

Eine Betrachtung der vorhandenen wenigen Versuche Traubes

[1]) Herr P. Walden ist soeben in meinem Laboratorium mit derartigen Arbeiten beschäftigt.

über diesen Gegenstand hat mich zu dem Ergebnis geführt, dass von einer Durchlässigkeit oder Undurchlässigkeit der Membranen für bestimmte Salze nicht wohl die Rede sein kann, wohl aber von einer solchen für bestimmte Jonen. Ferrocyankupfermembranen sind für Chlorkalium durchlässig, weil sie es für die Jonen Chlor und Kalium sind: sie lassen vom Chlorbaryum das Chlor durchgehen, nicht aber das Baryum, und Kaliumsulfat scheint nicht durchzutreten, weil das Jon SO^4 die Membran nicht passieren kann.

3. Nachdem diese Erkenntnis gewonnen war, entstand die Frage, was sich ereignen würde, wenn man in den Weg eines elektrischen Stromes, dessen Zustandekommen in Elektrolyten wie bekannt durch die Bewegung der elektrisch geladenen Jonen bedingt ist, eine halbdurchlässige Wand einschaltet, welche den Jonen den Durchtritt nicht gestattet. Es waren zwei Möglichkeiten: entweder konnte überhaupt keine Elektrizitätsbewegung erfolgen, und die halbdurchlässige Wand wirkte wie ein Isolator, oder die Jonen mussten durch die halbdurchlässige Wand ihre elektrische Ladung abgeben und sich ausscheiden, und die halbdurchlässige Wand wirkte wie eine metallische Elektrode. Beide Möglichkeiten waren so abweichend von dem, was man an Strömen, die zwischen Elektrolyten verlaufen, zu sehen gewohnt ist, dass ich mit leicht begreiflichem Interesse den Ausfall eines entsprechenden Versuches erwartete.

4. Es wurden zwei Gläser mit normaler Kupfersulfatlösung durch ein umgekehrtes U-Rohr, das an seiner konvexen Seite mit einem Tubus versehen war, verbunden, nachdem die beiden Schenkel des U-Rohrs durch Pergamentpapier verschlossen waren, und das U-Rohr alsbald durch den Tubus mit normaler Ferrocyankaliumlösung gefüllt. Es bildeten sich in den Pergamentpapierverschlüssen Niederschlagsmembranen aus, welche zunächst so dünn waren, dass eine Braunfärbung des Pergamentpapiers kaum sichtbar war. Als mittels zweier Kupferelektroden der Strom von 2 Leclanchéelementen durch dies System geleitet wurde, ergab sich an einem eingeschalteten Galvanometer ein Ausschlag von etwa 40°, der schnell abnahm, und nach etwa einer Viertelstunde mit 10° einen ziemlich konstanten Wert annahm. Die Elektrolyse wurde über Nacht fortgesetzt. Am anderen Tage war noch immer der Ausschlag von 10° vorhanden.

Es musste somit die zweite Alternative eingetreten sein und die halbdurchlässige Wand hatte wie eine eingeschaltete Metallplatte gewirkt. Als die Elemente ausgeschaltet und der Stromkreis in sich geschlossen wurde, ergab sich in der That ein starker negativer Ausschlag,

zum Zeichen eines entgegen dem Hauptstrome verlaufenden Polarisationsstromes und als dann das Ganze auseinander genommen wurde, fand sich auf dem Pergamentpapier, welches in dem mit dem Kohlepol der Elemente verbundenen Glase sich befunden hatte, eine reichliche Ausscheidung von metallischem Kupfer vor.

5. Der Mechanismus des Vorganges erscheint hiernach so, dass die positiv geladenen Kupferjonen an der ersten Scheidewand, welche sie nicht passieren konnten, ihre Elektrizität abgaben, um sich als Metall auszuscheiden. Ähnliches geschah mit den negativen Jonen $Fe(CN)^6$, welche denselben entgegenkamen. Diese gingen unter Verlust eines Äquivalentes negativer Elektrizität in die dreiwertigen gleich zusammengesetzten Jonen des Ferricyankaliums über. Auf der anderen Seite konnten die Kaliumatome des Ferrocyankaliums ungehindert die Membran durchwandern, und sich mit den Jonen SO^4 des an der zweiten Kupferelektrode zersetzten Kupfersulfats ins elektrische Gleichgewicht setzen.

6. Durch das Vorstehende scheint mir die Richtigkeit meines oben ausgesprochenen Satzes, dass die halbdurchlässigen Membranen für gewisse Jonen durchlässig sind, für andere nicht, erwiesen zu sein. Wo also immer eine Salzlösung durch eine halbdurchlässige Wand von reinem Wasser oder einer anderen Lösung getrennt ist, werden diejenigen Jonen, welche in der Wand kein Hindernis finden, durchtreten, die anderen nicht. Im Falle eines einheitlichen Salzes, dessen positive und negative Jonen diese Verschiedenheit aufweisen, werden hierdurch alsbald die halbdurchlässigen Wände der Sitz von Potentialdifferenzen von ganz ähnlicher Art, wie man solche zwischen Metallen und Elektrolyten annehmen muss. Es seien, wie in dem untersuchten Falle, die positiven Jonen nicht fähig, die Membran zu passieren, wohl aber die negativen. Dann werden die letzteren vermöge ihres osmotischen Druckes alsbald durch die Membran treten. Hierdurch entsteht aber eine Scheidung der Elektrizitäten, und die entstehenden elektrostatischen Kräfte verhindern, wenn sie dem osmotischen Druck der negativen Jonen gleich geworden sind, das weitere Durchtreten derselben. Das Ergebnis des Vorganges ist eine elektrische Doppelschicht an der Membran, deren positive Seite in dem betrachteten Falle auf der Seite der Lösung, deren negative auf der Seite des Wassers sich befindet.

Wenden wir einen Elektrolyt an, dessen negatives Jon nicht durch die Membran treten kann, während das positive kein Hindernis findet, wie z. B. Ferrocyankalium, so gelten ganz analoge Betrachtungen, die zu dem Ergebnis führen, dass eine ganz entsprechende Doppelschicht,

nur mit umgekehrter Zeichenfolge, sich an der Grenzfläche ausbilden muss. Das Zeichen der Potentialdifferenz hängt somit von der Natur des Elektrolyts nur insofern ab, als seine Jonen die Fähigkeit des Durchtritts durch die gegebene Membran besitzen.

7. Da der osmotische Druck nur von der Anzahl der Jonen in der Volumeinheit bedingt ist, so ist zu schliessen, dass bei äquimolekularen Lösungen, die durch die Diffusion des einen Jons entstehende Potentialdifferenz sich unabhängig von der Natur der beteiligten Stoffe so lange steigert, bis die entsprechende elektrostatische Anziehung unabhängig von der besonderen Natur der Salze denselben, der Konzentration proportionalen Wert angenommen hat. Da nun einerseits die Arbeit, welche durch die osmotischen Kräfte gewonnen werden kann, proportional der Anzahl der Molekeln, hier der Jonen ist, und andererseits auch die bethätigte Elektrizitätsmenge die gleiche Beziehung aufweist, so dürfen wir schliessen, dass der andere Faktor der elektrischen Energie, die Potentialdifferenz, von der Natur des Elektrolyts unabhängig und eine Funktion des Druckes und der Temperatur allein ist. Die hier auftretenden Erscheinungen sind ein besonders einfacher Fall der von Nernst[1]) zuerst aufgeklärten Potentialdifferenzen bei der Berührung elektrolytischer Lösungen, und aus seinen Gleichungen erhält man die hier gültigen, indem man die entsprechende Wanderungsgeschwindigkeit gleich Null setzt. Mehrwertige Jonen geben, da die Elektrizitätsmengen bei einer gleichen Konzentration der Jonen den n-fachen Wert haben, nur den n-ten Teil der für einwertige Jonen geltenden Potentialdifferenz.

8. Durch derartige Betrachtungen fällt auf eine Anzahl ebenso wichtiger wie bisher rätselhafter Erscheinungen ein Licht, dessen Tragweite sich noch gar nicht absehen lässt. In den nachstehenden Betrachtungen soll auf einige derselben hingewiesen werden.

Der ältere Becquerel hat von 1863 ab in wiederholten Mitteilungen ein Experiment beschrieben, das weder er noch seine Referenten in genügender Weise zu erklären vermochten. Dasselbe besteht in seiner einfachsten Gestalt darin, dass eine unten verschlossene Glasröhre, deren Wand von Sprüngen durchsetzt ist, mit einer konzentrierten Auflösung von Kupfernitrat gefüllt und in ein Glas mit konzentrierter Schwefelnatriumlösung gesetzt wird. Statt des Schwefelkupfers, dessen Bildung man bei der Wechselwirkung dieser Flüssigkeiten zu erwarten hat, entsteht metallisches Kupfer, welches die Innenseite der Sprünge bekleidet.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 129. 1889.

9. Ich habe mich wiederholt überzeugt, dass der Versuch leicht und sicher gelingt; an der Thatsache selbst kann also kein Zweifel sein. Desto zweifelhafter sind die bisherigen Erklärungsversuche. Die Äusserungen Becquerels lassen sich kaum eine Erklärung nennen; derselbe statuiert besondere elektrokapillare Kräfte, welche den Effekt bewirken sollen. Aber auch die Bemerkungen, mit welchen Wiedemann in seiner Lehre von der Elektrizität[1]) die Schilderung der Erscheinungen begleitet, dürften kaum das Verständnis dieses merkwürdigen Versuches erleichtern: „In vielen Fällen fällt aber auch durch den Kontakt der beiden Lösungen in dem kapillaren Raum, welcher die Mischung derselben hindert, ein Niederschlag aus, so z. B. von Schwefelkupfer beim Kontakt von Schwefelnatrium mit Kupferlösungen, welcher metallisch leitet und nun mit beiden Flüssigkeiten ein galvanisches Element bildet, in welchem sich auf der einen Seite des Niederschlages das Metall des galvanischen Elementes reduziert." Abgesehen davon, dass das hydratische Kupfersulfid, welches sich unter diesen Umständen bildet, schwerlich ohne weiteren Beweis unter die metallischen Leiter gerechnet werden darf, so könnte ein galvanisches Element nur dann in dem angedeuteten Sinne wirken, wenn in demselben ein Strom zu stande käme. Ein solcher ist aber nicht vorhanden, da kein Leiter vorhanden ist, welcher den Stromschluss bewerkstelligt. Denn überall, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, bildet sich das Schwefelkupfer aus, im Übrigen sind aber die Flüssigkeiten von einander durch das Glas isoliert.

Verbindet man beide Flüssigkeiten durch einen beiderseits eingetauchten Kupferdraht, so scheidet sich im Gegenteil, wie Becquerel ausdrücklich beobachtet hat, keine Spur von Kupfer an den Sprüngen aus. Vielmehr bewirkt der jetzt entstehende Strom die Ausscheidung von Kupfer an dem in der Kupferlösung befindlichen Drahtende, während das Kupfer im Schwefelnatrium entsprechend angegriffen wird.

Es liegt mir fern, dem verehrten Forscher einen Vorwurf daraus machen zu wollen, dass er das erst jetzt gefundene Erklärungsprinzip nicht auf die Erscheinung angewendet hat; wohl aber halte ich es für wesentlich, zu zeigen, dass die bisherigen Erklärungen nicht ausreichen.

10. Ein Verständnis ergiebt sich dagegen leicht aus der Eigenschaft der Niederschlagsmembranen, denjenigen Jonen, durch deren Wechselwirkung sie entstehen, den Durchgang zu verwehren. In den Sprüngen bildet sich bei der Berührung beider Lösungen eine Membran von Kupfersulfid, durch welche zwar die Jonen NO^3 des Kupfer-

[1]) Band 2, S. 623.

nitrats, nicht aber die Jonen Cu desselben durchtreten können. Es entsteht also zunächst die Doppelschicht. Nun wirken aber die mit dem Schwefelnatrium in Berührung stehenden Jonen NO^3 auf dasselbe ein; es erfolgt die Reaktion

$$\begin{array}{cccccccc} 2\,NO^3 & + & 2\,K^2, & S = 2\,K, & NO^3 & + & K^2 & S^2 \\ 2(-) & & 4(+)\,4(-) & 2(+) & 2(-) & & 2(+)\,2(-) & \end{array}$$

Das Kaliummonosulfid geht in Disulfid (dessen Bildung an der bald eintretenden Gelbfärbung ersichtlich wird) über, und es bildet sich Kaliumnitrat. Zählt man die unter den Formeln bemerkten positiven und negativen Elektrizitätsmengen, so sind vor der Reaktion 6 negative und 4 positive, nach derselben 4 negative und 4 positive vorhanden. Die beiden freigewordenen negativen Elektrizitätseinheiten vereinigen sich mit zwei positiven der an der Membran befindlichen Kupferjonen, und letztere fallen als neutrales, d. h. metallisches Kupfer aus.

11. Aus dieser Darstellung ersieht man, dass das Stattfinden des Vorganges durch die reduzierenden Eigenschaften des Kaliumsulfids bedingt ist. Reduzierende Eigenschaften einer Salzlösung sind aber stets dadurch bedingt, dass an den Jonen derselben die Möglichkeit und Tendenz entweder zur Vermehrung der positiven, oder zur Verminderung der negativen Valenzen vorhanden ist. So ist Zinnchlorür ein Reduktionsmittel, weil das zweiwertige Jon Sn^{II} in vierwertiges Sn^{IV} übergeht, und Natriumthiosulfat ist es, weil je zwei zweiwertig negative Jonen S^2O^3 unter Verlust von zwei negativen Valenzen in ein zweiwertiges S^4O^6, das der Tetrathionsäure übergehen.

Dementsprechend kann die Ausscheidung von metallischem Kupfer nur eintreten, wenn die Kupferlösung mit einer Lösung in Berührung steht, welche erstens mit derselben eine halbdurchlässige Membran bildet und zweitens reduzierende Eigenschaften hat. In der That hat Becquerel sich überzeugt, dass bei Anwendung von Kalilösung, welche zwar die erste Eigenschaft, nicht aber die zweite besitzt, kein Kupfer entsteht. Ebenso überzeugte ich mich, dass eine Lösung von schwefligsaurem Natron gleichfalls keine Kupferausscheidung bedingt, da sie keine Membran bildet. Löst man dagegen in dem Kali Traubenzucker auf, so sind reduzierende und membranbildende Eigenschaften wieder vereinigt, und man erhält, wie Becquerel fand, metallisches Kupfer.

12. Ausser den „elektrokapillaren" Vorgängen Becquerels sind noch zahlreiche andere durch das Verhalten der halbdurchlässigen Membranen gegen Jonen bedingt. Ich nenne zuerst die elektrophysiologischen Erscheinungen, welche namentlich von du Bois-Reymond in so weitem Umfange studiert worden sind. Die noch nicht genügend er-

klärte Eigenschaft der inneren Polarisation und des sekundären Widerstandes beruhen zum grössten Teil auf der Undurchlässigkeit der vorhandenen Niederschlagsmembranen und Plasmahäute den vorhandenen Jonen gegenüber. Die nachstehenden Erörterungen einzelner Erscheinungen wird die Anwendbarkeit dieses neuen Erklärungsprinzipes erweisen; auf eine ausführliche Diskussion des gesamten Untersuchungsmaterials kann an dieser Stelle naturgemäss nicht eingegangen werden.

Im Jahre 1860[1]) beschrieb du Bois-Reymond die Erscheinung, dass ein Prisma aus geronnenem Eiweiss zwischen den mit Kupfersulfatlösung getränkten „Zuleitungsbäuschen" beim Durchleiten eines kräftigen Stromes einen sehr bedeutenden inneren Widerstand annimmt. Dieser ist aber einseitig; kehrt man den Strom um, so ist kein erheblicher Widerstand im ersten Augenblick vorhanden. Ein solcher entwickelt sich aber bald, und erlangt nach einiger Zeit die frühere Grösse. Jetzt ist aber das Prisma wieder für den Strom in der ersten Richtung ein besserer Leiter geworden, u. s. f.

13. Die Erscheinung des sekundären Widerstandes zerfällt in zwei Klassen; man kann äusseren oder inneren unterscheiden. Der erste hat seinen Sitz an der Eintrittsstelle des Stromes, der andere, welcher sich nur im lebenden Pflanzengewebe zeigt, bethätigt sich in der ganzen Erstreckung des vom Strome durchflossenen Leiters. In beiden Fällen sind halbdurchlässige Membranen die Ursache.

Im ersten Falle bildet das aus dem Kupfersulfat der Zuleitungsbäusche mit der Substanz des Eiweisses eine Membran, welche keine Kupferjonen durchtreten lässt, und deshalb in dieser Richtung den Strom auf das äusserste schwächt. Der Rest der vorhandenen Leitung mag von Spuren anderer vorhandener Jonen herrühren; vielleicht ist auch die entstandene Membran für Kupfer nicht absolut undurchlässig. Dem entspricht die von du Bois-Reymond beschriebene Kontraktionserscheinung oder „Würgung." „Die Kehle der Würgung sieht dunkelblaugrün aus, als wenn ein abfärbender Faden zum Würgen gedient hätte. Diese Färbungen erstrecken sich, wie man auf Längsschnitten sieht, mehr oder minder ausgesprochen durch die ganze Masse des Eiweisses" . . . . . „Trägt man mit einem scharfen Messer die zwischen Grundfläche und Würgung gelegene Strecke des Eintrittsendes in dünnen Scheiben ab, so bleibt dies ohne Wirkung auf den äusseren sekundären Widerstand. Dieser verschwindet erst und der Strom erreicht erst wieder seine ursprüngliche Stärke, nachdem man mit dem schichtweisen Abtragen des

[1]) Monatsber. Berl. Ak. 1860, S. 816.

Eintrittsendes an die Würgung gelangt ist. Nicht die ganze Würgung also, sondern die der Würgung entsprechende Scheibe des Endes ist der eigentliche Sitz des äusseren sekundären Widerstandes."

Dieser anschaulichen Schilderung ist nichts hinzuzufügen; man sieht, wie sie Zug für Zug sich durch die Annahme der Ausbildung einer halbdurchlässigen Schicht aus Kupferalbuminat erklärt, welche keine Kupferjonen durchlässt.

Kehrt man den Strom um, so wandern durch die Schicht von Seiten des Kupfervitriols die Jonen SO^4, und aus dem Eiweiss die Metalljonen der dort vorhandenen Alkalisalze, welche beide kein Hindernis des Durchganges erfahren; daher die einseitige Beschaffenheit des Widerstandes. Allmählich bildet sich aber an dem anderen Ende eine Kupferalbuminschicht aus, welche ihrerseits ganz dieselbe Rolle spielt, wie die erst betrachtete.

14. Wenn diese Erklärung richtig ist, so können nur solche Lösungen in den Zuleitungsbäuschen äusseren sekundären Widerstand geben, welche mit dem Eiweiss eine Niederschlagsmembran geben. Es ist lehrreich, die von du Bois-Reymond gegebene Tabelle zu betrachten.

„Sekundären Widerstand gaben:

*Schwefelsaure Kupferoxydlösung,
*Schwefelsaure Zinkoxydlösung,
*Salpetersaure Silberoxydlösung,
*Neutrale essigsaure Bleioxydlösung,
*Chlorzinklösung,
*Alaunlösung,
*Verdünnte Schwefelsäure 1 : 19,
*Verdünnte Salpetersäure 1 : 9.

Dagegen versagten sekundären Widerstand:

Chlornatriumlösung,
Dieselbe verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser,
Dieselbe verdünnt mit dem neunfachen Volum Wasser,
Chlorammoniumlösung,
Chlorcalciumlösung,
*Quecksilberchloridlösung,
Schwefelsaure Natronlösung,
Neutrale chromsaure Kalilösung,
Doppelt chromsaure Kalilösung,
Kohlensaure Kalilösung,
Kalihydratlösung,
Brunnenwasser,

*Absoluter Alkohol,
*Derselbe verdünnt mit dem halben Volum Wasser,
Essigsäure.

..... „Eine andere Bemerkung ist vielleicht thatsächlich besser begründet, allein für das Verständnis ist damit nichts gewonnen. Die Sternchen bezeichnen nämlich unter den angeführten Flüssigkeiten die, welche in dem filtrierten Hühnereiweiss einen undurchsichtigen Niederschlag bewirken. Wie man sieht, sind merkwürdigerweise alle Flüssigkeiten, welche sekundären Widerstand geben, solche, welche das Eiweiss fällen; doch stehen auch einige Flüssigkeiten der Art in der Reihe derer, welche sekundären Widerstand versagen. Ich vermag keine Hypothese zu ersinnen, wodurch das Vermögen einer Flüssigkeit, das Hühnereiweiss undurchsichtig zu fällen, verknüpft würde mit dem, in Berührung mit dem geronnenen Eiweiss unter dem Einflusse des Stromes sekundären Widerstand zu erzeugen."

Der gesuchte Zusammenhang ist nun, wie es scheint, durch die Eigenschaften der Niederschlagsmembranen ausreichend gegeben. Selbst die zwei Ausnahmen dürften sich erklären lassen. Die Fällung des Eiweisses durch Alkohol bildet keine Membran, welche für die in Spuren vorhandenen Elektrolyte, welche den Strom leiten, ein Hindernis ist. Ebenso ist es wahrscheinlich, dass bei der für sich äusserst schlecht leitenden Quecksilberchloridlösung, welche allerdings wohl eine für Quecksilberjonen undurchdringliche Membran bildet, die Leitung durch beigemischte Spuren anderer Salze bewerkstelligt worden ist, für deren Jonen die Quecksilberalbuminatmembran gleichfalls kein Hindernis war. Eine eingehendere Untersuchung dieses letzten Falles wäre immerhin von Interesse.

15. Ebenso bemerkenswert ist die Aufklärung, welche wir durch unsere Betrachtungsweise über den inneren sekundären Widerstand erhalten. Derselbe besteht, wie erwähnt, in der Ausbildung eines Widerstandes in der ganzen Strombahn, welcher, wie der äussere, einseitig ist, also bei der Umkehr der Stromrichtung wieder verschwindet. Die Erscheinung ist ausschliesslich an frische Pflanzengewebe gebunden, und verschwindet beim Kochen derselben, wobei gleichzeitig die Leitfähigkeit stark zunimmt. Sie tritt auch ein, wenn man durch Anwendung von Kochsalzlösung den äusseren sekundären Widerstand beseitigt, und verschwindet nicht bei der Entfernung der Zuleitungsenden.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass der Zellinhalt des frischen Pflanzengewebes, welcher die Stromleitung besorgen muss, in die Plasmahäute eingeschlossen ist, welche die im Zellsaft gelösten

Stoffe, also auch die Jonen der vorhandenen Elektrolyte, nur schwer oder gar nicht durchtreten lässt. Der Einfluss der angebrachten Potentialdifferenz wird also bald die wenigen Jonen, welche durch die Zellwände treten können, verbraucht haben, und damit wird die Stromleitung im wesentlichen aufgehoben, bez. auf den geringen Rest, welcher durch die Zwischensubstanz geht, eingeschränkt. Ein umgekehrter Strom hat zunächst die erwähnten wenigen Jonen zu seiner Verfügung; nachdem diese verbraucht sind, tritt gleichfalls der frühere Zustand wieder ein. Diese Erscheinung ist offenbar nicht an die Stromzuleitung gebunden, sondern erfolgt gleichmässig in dem ganzen vom Strom durchflossenen Leiter. Dagegen ist die Erscheinung von der Existenz der Plasmahäute abhängig; zerstört man diese durch Tötung der Zelle, also z. B. durch Kochen, so ist für die Wanderung der Jonen weiter kein Hindernis vorhanden; die Leitfähigkeit wird viel grösser, wie beobachtet, und ein innerer sekundärer Widerstand kann sich nicht ausbilden. Auch hier hat du Bois-Reymond mit sicherem Blick das Wesentliche zur Erklärung der Erscheinung erfasst: .... „Eine solche Annahme würde ..... sein, dass der innere sekundäre Widerstand auf der häufigen Wiederholung der Bedingungen des äusseren sekundären Widerstandes im Inneren eines Körpers beruhe, insofern man nämlich als Bedingung des äusseren sekundären Widerstandes irgend eine Diskontinuität der Leitung hinstellen kann."

16. An den halbdurchlässigen Membranen kommen nach den Darlegungen des § 8 weit grössere Potentialdifferenzen zustande, als in gewöhnlichen Flüssigkeitszellen. Es ist vielleicht nicht zu gewagt, schon hier die Vermutung auszusprechen, dass nicht nur die Ströme in Muskeln und Nerven, sondern auch namentlich die rätselhaften Wirkungen der elektrischen Fische durch die hier erörterten Eigenschaften der halbdurchlässigen Membranen ihre Erklärung finden werden. Die wesentliche Schwierigkeit, welche dem Verständnis dieser Erscheinungen bisher entgegenstand, ist die Ausbildung einer offenbar nach Tausenden Volt zählenden Potentialdifferenz, da doch die feuchten Gewebe, in welchen diese sich ausbildet, bei ihrer relativ guten Leitfähigkeit diese Ausbildung nicht zulassen dürften. Mit der Einsicht, dass auch feuchte Gewebe, insofern sie von halbdurchlässigen Membranen eingehüllt sind, als vollkommene Isolatoren wirken können, verschwindet diese Schwierigkeit.

17. Endlich sei mir ein Hinweis auf eine Folgerung gestattet, welche ebenfalls von allgemeinem Interesse ist. Befindet sich auf der einen Seite der Membran ein Salz, dessen positives Jon nicht durch-

gehen kann, während das negative kein Hindernis findet, so wird das letztere doch nicht durchgehen, weil sonst eine Scheidung der Elektrizitäten einträte, welche, wie wir oben gesehen haben, nur zu einem bestimmten sehr geringen Masse möglich ist. Dagegen wird man den Durchgang ermöglichen können, wenn man die Scheidung der Elektrizitäten vermeidet. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen. Fügt man erstens der Lösung in der Zelle ein anderes Salz hinzu, dessen positives Jon durchgehen kann, so kann nunmehr auch jenes negative durchtreten, wenn gleichzeitig eine entsprechende Anzahl der neuen positiven Jonen mitkommt. Traube hat (a. a. O.) einige solche Fälle beobachtet, und daraus auf die gegenseitige Umsetzung der Salze geschlossen. Eine solche kommt gegenwärtig nicht in Frage, insofern wir nur die dissociierten Anteile oder Jonen der Salze in Betracht ziehen.

Die zweite Methode, den Austritt der negativen Jonen zu ermöglichen, ergiebt sich, wenn in der Aussenflüssigkeit andere negative Jonen vorhanden sind, welche gleichfalls durch die Zellenwand zu gehen vermögen. Für jedes derartige negative Jon, welches in die Zelle tritt, kann eines der inneren negativen Jonen heraustreten, und es wird ein ungestörter gegenseitiger Diffusionsprozess beginnen, der nur an das Gesetz gebunden ist, dass gleichviel Jonen im einen wie im entgegengesetzten Sinne die Zellwand passieren müssen.

Man kann also allgemein sagen, dass in dem erörterten Fall der Durchtritt der Jonen möglich sein wird, wenn entweder entgegengesetzt elektrische Jonen in derselben Richtung, oder gleich elektrische Jonen in der entgegengesetzten Richtung durch die Membran treten können.

Auch dieser Fall scheint von physiologischem Interesse zu sein; er zeigt, wie eine Zelle gewisse Stoffe, die sie unter bestimmten Umständen zurückhält, unter anderen Umständen, nämlich wenn sie von einer anderen Flüssigkeit bespült wird, austreten lassen kann. Es dürfte kaum zweifelhaft erscheinen, dass diese Vorgänge beim Stoffwechsel der Zellen eine wichtige Rolle spielen.

18. Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, wirft der Satz, dass halbdurchlässige Membranen bestimmte Jonen durchlassen können und andere nicht, eine Fülle von Licht auf so viele und verschiedenartige Gebiete, dass ein Einzelner auch nicht entfernt daran denken kann, die sich hier allerseits darbietenden experimentellen Probleme alle anzugreifen und halbwegs zu erledigen. Ich habe mir daher gestattet, meine Betrachtungen ohne viel eigene darangeknüpfte Versuche schon jetzt der wissenschaftlichen Welt vorzulegen, nicht um mir „das Gebiet zu reservieren", sondern im Gegenteil, um diese neue Anwendung der Dis-

sociationstheorie von Arrhenius, welche noch überall, wo man sie angewendet hat, alsbald goldene Früchte trug, allen denen zur Verfügung zu stellen, welche von ihr Gebrauch machen mögen. Auch bin ich selbst auf Jahre hinaus an litterarische Arbeiten gebunden, die mir nur spärlich Musse und Kraft zu experimenteller Arbeit lassen. Und endlich liegt ein so grosser Teil der Anwendungen so sehr auf physiologischem Gebiet, dass ich es unter allen Umständen den Vertretern dieses Faches überlassen muss, dieselben zu erproben.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. Juni 1890.

Referate.

1. Über die Wirkung fremder Stoffe im Stahl und Eisen: Beziehung zwischen ihrem Atomvolum und den allotropischen Umwandlungen des Eisens von F. Osmond (C. r. **110**, 346—348. 1890). Roberts-Austen hat eine Beziehung zwischen dem Atomvolum verschiedener Metalle und den Einfluss festgestellt, welchen sie auf die Beschaffenheit des Goldes ausüben, wenn sie diesem in geringer Menge zugesetzt werden. Der Verfasser sucht auszumitteln, ob eine ähnliche Beziehung beim Eisen vorhanden sei und findet, dass die Elemente mit kleinerem Atomvolum als das des Eisens (7·2), nämlich *C*, *B*, *Ni*, *Mn*, *Cu* die Bildung des harten Eisens begünstigen, während solche mit grösserem Atomvolum, nämlich *Cr*, *Mn*, *Si*, *As*, *P*, *S* das Gegenteil bewirken. Molybdän zeigt indessen eine Abweichung. *W. O.*

---

2. Über galvanische Elemente mit geschmolzenen Salzen und über die thermoelektrischen Kräfte an der Berührungsstelle eines Metalles und eines geschmolzenen Salzes von L. Poincaré (C. r. **110**, 339—342. 1890). Auf Grundlage der Formel von W. Thomson $p = -T\frac{dE}{dt}$ bestimmt der Verfasser aus der Messung der thermoelektrischen Wirkungen zwischen einem Metall und einem geschmolzenen Salze bei verschiedenen Temperaturen die Änderung der elektromotorischen Kraft der aus solchen Bestandteilen gebildeten Elemente mit der Temperatur. Es ergab sich zunächst, dass die beobachteten thermoelektrischen Kräfte mit den an konzentrierten Lösungen derselben Salze von Bouty (C. r. **90**, 217) beobachteten dem Zeichen und Wert nach nahezu übereinstimmten. Silber in Silbernitrat giebt eine thermoelektrische Kraft, die nahezu proportional dem Temperaturunterschied und unabhängig von der Höhe der Temperatur ist: sie beträgt pro Grad 0·00027 Volt. Festwerden des Salzes ändert hieran nichts. Ein Gemenge von Natriumnitrat mit x Silbernitrat giebt eine thermoelektrische Kraft $E = \frac{a}{b+x} \cdot 10^{-5}$ Volt, wo $a = 58{\cdot}16$ und $b = 1{\cdot}154$ ist. Hier hat das Erstarren einen sehr bedeutenden Einfluss wegen der dabei eintretenden Konzentrationsänderung.

Ein Element Zink, Chlorzink, Zinnchlorür, Zinn, bei welchem die thermoelektrische Kraft an beiden Elektroden gering ist, liess nach der Formel von Helmholtz eine nahe Übereinstimmung der elektromotorischen Kraft mit der Wärmetönung erwarten. In der That wurde gefunden 0·37 für feste, 0·355 für geschmolzene Salze, berechnet 0·363.

Ist eines der Salze fest, das andere geschmolzen, so hat das Element, wie gleichfalls vorauszusehen war, einen erheblichen Temperaturkoeffizienten.

Henri Becquerel (C. r. **110**, 444. 1890) weist gegenüber einer Bemerkung des Verfassers darauf hin, dass bereits sein Grossvater A. C. Becquerel ähnliche Elemente gebaut habe, was später auch von Anderen ausgeführt wurde. *W. O.*

---

3. Thermische Untersuchungen über die allotropischen Zustände des Arsens von Berthelot und Engel (C. r. **110,** 498—499. 1890). Arsen wurde mittelst Brom zu Arsensäure oxydiert: $As + 5Br + 4H^2O = AsO^4H^3 + 5HBr$; dabei entwickelte krystallisiertes Arsen 830 K, amorphes 841 K. Thomsen hat für krystallisiertes Arsen 837 K erhalten. Die Umwandlungswärme beträgt somit 11 K, doch wollen die Verfasser auf diese Zahl kein besonderes Gewicht legen, da wegen der Unvollständigkeit der Oxydation die Versuchsfehler diesen Betrag erreichen. *W. O.*

4. Über die Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak von J. Moutier (C. r. **110,** 518—520. 1890). In Veranlassung der Verhandlung zwischen Joannis und Backhuis Roozeboom (Ref. **65,** S. 278) legt der Verfasser dar, wie man durch die Betrachtung der freien Energie zu dem von Joannis experimentell gefundenen Ergebnis gelangen kann. *W. O.*

5. Untersuchungen über die Dispersion wässeriger Lösungen von Ph. Barbier und L. Roux (C. r. **110,** 457—460. 1890). Der Wert der Dispersion, d. h. des Koeffizienten B in der Formel von Cauchy $n = A + \frac{B}{\lambda^2}$ ändert sich bei Salzlösungen proportional dem Gehalt, ausser bei sehr verdünnten Lösungen. Die spezifische Dispersion $\frac{B}{d}$, wo d die Dichte ist, ändert sich sehr wenig mit der Konzentration und ist bei den 17 verschiedenen untersuchten Salzen u. s. w. ziemlich gleich gross, zwischen 0·31 und 0·39. Die Verfasser halten dies für ein allgemeines Gesetz, wenigstens in erster Annäherung, obwohl sie bereits einige Ausnahmen, wie Anilinchlorhydrid und Cadmiumjodid gefunden haben. *W. O.*

6. Über den molekularen Zuwachs der Dispersion von Salzlösungen von Ph. Barbier und L. Roux (C. r. **110,** 527—528. 1890). Die Verfasser haben früher (Ref. 5) gefunden, dass der Unterschied der Dispersionskoeffizienten einer Salzlösung (B) und des reinen Wassers (b) proportional dem Gehalt sind: $B - b = Kp$. Wird die Konstante K mit dem Molekulargewicht M multipliziert, so erhält man den von den Verfassern sogenannten molekularen Dispersionszuwachs. Die Verfasser finden, dass dieser Wert für alle Salze vom Typus $M'Cl$ konstant gleich 0·020, und für die Salze vom Typus $M''Cl^2$ doppelt so gross ist. Die Zahlen schwanken im zweiten Falle indessen zwischen 0·038 und 0·050. *W. O.*

7. Über die Bildung des Bleithiosulfats von J. Fogh (C. r. **110,** 522—523. 1890). Beim Vermischen von Bleiacetat und Natriumthiosulfat in äquivalenten Mengen schlägt sich Bleithiosulfat nieder, wobei 58 K entwickelt werden. Der Niederschlag erleidet keine Änderung des Zustandes beim Trocknen, wovon der Verfasser sich durch eigene Versuche überzeugte. Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet sich zu 1520 K. *W. O.*

8. Zersetzung des Bleithiosulfats durch die Wärme. Bleitrithionat von J. Fogh (C. r. **110,** 524—525. 1890). Beim Behandeln mit siedendem Wasser geht Bleithiosulfat in Bleitrithionat über: $2\,PbS^2O^3 = PbS + PbS^3O^6$. Letzteres Salz ist schwerlöslich; seine Lösungswärme wurde auf einem Umwege zu $-50\,K$ bestimmt. Die Reaktionswärme der Umsetzung ist Null für das feste, $-60\,K$ für das gelöste Salz. *W. O.*

9. Über Doppelverbindungen von Natrium- und Bleithiosulfat von J. Fogh (C. r. **110,** 571—573. 1890). Wenn man eine Natriumthiosulfatlösung mit Bleiacetat versetzt, solange sich der Niederschlag auflöst, und die Flüssigkeit mit Alkohol fällt, so erhält man amorphe Massen von wechselnder Zusammensetzung, welche sich durch ihre Lösungswärme in Natriumthiosulfat als blosse Gemenge ausweisen. Lässt man dagegen die verdünnte Lösung stehen, so erhält man ein wasserfreies Doppelsalz $PbS^2O^3 + 2\,Na^2S^2O^3$. Die Lösungswärme in überschüssigem Natriumthiosulfat ist $-82\,K$, woraus die Bildungswärme aus den beiden Salzen sich zu $106\,K$ berechnet. *W. O.*

10. Wirkung des Natriumthiosulfats auf Silbersalze von J. Fogh (C. r. **110,** 709—711. 1890). Silbernitrat und Natriumthiosulfat reagieren glatt nach der Formel $2\,AgNO^3 + Na^2S^2O^3 + H^2O = 2\,NaNO^3 + Ag^2S + H^2SO^4$, nachdem sich als Zwischenstufe Silberthiosulfat gebildet hat. Nimmt man einen Überschuss des Natriumsalzes, so erfolgt keine Zersetzung, sondern der entstehende Niederschlag lost sich alsbald auf. Dabei erfolgt eine Wärmeentwicklung von $400\,K$. Zieht man hiervon die Fällungswärme des Silberthiosulfats, $52\,K$ ab, so folgen für die Bildungswärme des Natriumsilberthiosulfats, $NaAgS^2O^3\,{}^1/_2\,(400-52) = 174\,K$. Daraus folgt, dass bei der Auflösung von Chlorsilber in Natriumthiosulfat etwa $44\,K$ frei werden. Bei Bromsilber ist die Wärmetönung Null, bei Jodsilber ist sie negativ, $-70\,K$, somit ist sie nicht möglich „ohne Mitwirkung einer äusseren Energie". Hoffentlich lassen sich die Photographen durch diese theoretische Unmöglichkeit nicht abhalten, auch fernerhin ihre Jodsilber enthaltenden Platten mit Natriumthiosulfat zu fixieren.

Der Verfasser giebt schliesslich an, dass entsprechend der Voraussicht eine das Doppelthiosulfat enthaltende Lösung durch Jodkalium gefällt werde, dagegen nicht durch ein Chlorid oder Bromid. Es handelt sich hier offenbar um ganz interessante chemische Gleichgewichtszustände, nicht aber um quantitative Reaktionen. *W. O.*

11. Über den Hydratationswert des Maleïnsäureanhydrids von J. Ossipoff (C. r. **110,** 586—588. 1890). Feste Fumarsäure, in Kali gelöst, giebt $205\,K$. Maleïnsäureanhydrid giebt $316\,K$. Für beide gelöste Säuren fanden Gal und Werner $266\,K$. Dies ergiebt für die Bildungswärme der Maleïnsäure aus Anhydrid und Eis $96\,K$, für die der Fumarsäure $111\,K$; der Unterschied ist $15\,K$. Obwohl somit Fumarsäure die grössere Wärmemenge entwickeln würde, entsteht, wie bekannt, nur Maleïnsäure. Der Verfasser scheint anzuerkennen, dass auch diese Thatsache sich nicht mit dem „dritten Prinzip" vereinigen lässt, meint aber, der Unterschied sei nicht gross genug, „um die Umlagerung bewirken zu können, nachdem die Reaktion einmal begonnen hat." Warum aber die Reaktion in diesem Sinne überhaupt beginnt, bleibt freilich unerklärt. *W. O.*

12. Die Dissociation der Chlorhydride der Amine und der Salze der Fettsäuren in Lösungen von J. A. Muller (C. r. **110**, 588—590. 1890). Wenn man die Lösung des salzsauren Salzes einer Aminbase mit Phenolphtalein versetzt, so kann man ziemlich viel der freien Base zufügen, bis sich eine Rotfärbung zeigt. Diese Färbung verschwindet, wenn man die Flüssigkeit verdünnt, ebenso wenn man sie erwärmt.

Umgekehrt werden die Natriumsalze der Fettsäuren beim Verdünnen und Erwärmen stärker basisch. Die Zerlegung durch Wasser ist um so stärker, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. *W. O.*

13. Über die elektrische Leitfähigkeit des Phenols und der Oxybenzoësäuren von D. Berthelot (C. r. **110**, 702—705. 1890). Messungen der früher (Ref. **46**, S. 271) erwähnten Art, mit ähnlichen Schlussfolgerungen. Zudem scheinen, wie aus dem Vergleich einiger der vom Verfasser erhaltenen Zahlen mit älteren Bestimmungen hervorgeht, die Messungen recht ungenau zu sein. *W. O.*

14. Über die Brechungskoeffizienten der Salzlösungen von B. Walter C. r. **110**, 708—709. 1890). Gegen Doumer (**5**, 275) macht der Verfasser seine Prioritätsrechte (**4**, 493) in Bezug auf das vermeintliche Gesetz geltend, dass äquivalente Salzlösungen gleiche Brechungskoeffizienten haben. Da dies „Gesetz" weit von der Wahrheit entfernt ist, dürfte es gleichgültig sein, wem das totgeborene Kind zugesprochen wird. *W. O.*

15. Einfluss der chemischen Konstitution der Kohlenstoffverbindungen auf den Sinn und Wert ihres Drehvermögens von Ph. A. Guye (C. r. **110**, 714—716. 1890). Ein reguläres Tetraëder hat 6 Symmetrieebenen. Nennt man $d_1\ d_2 \ldots d_6$ die Entfernungen des Schwerpunktes der gesamten Molekel von den 6 Symmetrieebenen des Kohlenstofftetraëders, so ist das Produkt $d_1\,d_2\,d_3\,d_4\,d_5\,d_6$, welches der Verfasser das Asymmetrieprodukt nennt, jedesmal Null, wenn die Verbindung symmetrisch ist, indem dann notwendig wenigstens einer der Werte d gleich Null ist, und nimmt einen Wert an, wenn die Verbindung asymmetrisch ist. Dieser Wert kann als Mass der Asymmetrie angesehen werden. Nimmt man letztere mit van't Hoff und Le Bel als Ursache des optischen Drehvermögens an, so lassen sich folgende Sätze ableiten.

1. Solange bei einer Substitution der Schwerpunkt der Molekel auf derselben Seite der Symmetrieebene bleibt, behält das Drehvermögen sein Zeichen.

2. Wenn durch eine Substitution der Schwerpunkt der Molekel sich von den Symmetrieebenen entfernt, nimmt das Drehvermögen zu.

3. Wenn durch eine Substitution der Schwerpunkt der Molekel auf die andere Seite der Symmetrieebenen tritt, wechselt das Drehvermögen sein Zeichen.

Diese Regeln werden durch die von A. Pictet an verschiedenen Derivaten der Weinsäure ausgeführten Messungen bestätigt. So haben die Ester der Weinsäure um so grössere rechte Drehung, je höher das Alkyl ist, bei denen der Dibenzylweinsäure ist das Umgekehrte der Fall. Bei den Estern der Diacetylweinsäure findet zwischen der freien Säure und dem Methylester einerseits, dem Äthyl-, Propyl- und Isobutylester andererseits der erwartete Zeichenwechsel statt.

Diese interessanten Ergebnisse verdienen alle Aufmerksamkeit. *W. O.*

16. Fundamentale Eigenschaft, welche beiden Klassen der Spektra gemein ist. Unterscheidende Merkmale beider Klassen. Periodische Änderungen nach drei Parametern von H. Deslandres (C. r. **110,** 748—750. 1890). Der Verfasser bezieht sich auf die Sätze von Rydberg (diese Zeitschr. **5,** 227) und weist darauf hin, dass die Formel von Balmer ein Spezialfall der von Rydberg ist. Er erinnert alsdann an seine Arbeiten über Bandenspektra (vgl. die Referate **1,** 519; **3,** 139) und hebt die Übereinstimmungen und Unterschiede seiner Formeln mit denen von Rydberg hervor. *W. O.*

17. Über die Bildungswärme und die Reaktionen des Hydroxylamins oder Oxyammoniaks von Berthelot und André (C. r. **110,** 830—836. 1890). Hydroxylaminnitrat löst sich mit $-59{\cdot}3\ K$ und hat die Neutralisationswärme $92\ K$. Es wurde zwischen zwei Pastillen von Naphtalin in der kalorimetrischen Bombe zersetzt, woraus für die Reaktion $NH^4O.NO^3 = N^2 + 2\,H^2O + O^2$ 514·1 für konstantes Volum, 502·9 für konstanten Druck sich ergab. Daraus folgt die Bildungswärme des gelösten Hydroxylamins aus den Elementen zu $238\ K$, sehr nahe der Bildungswärme des Ammoniaks. Die Verfasser knüpfen an dies Ergebnis eine Reihe von Rechnungen über Reaktionswärmen des Hydroxylamins. *W. O.*

18. Über die Wechselbeziehungen zwischen dem Drehungs- und Brechungsvermögen chemischer Verbindungen von J. J. Kanonnikow (J. russ. Ges. 85—96. 1890). In einer früheren Abhandlung (diese Zeitschr. **4,** 482, Ref. 58) fand der Verfasser für Lösungen optisch aktiver Stoffe zwischen dem Drehungswinkel α und dem Brechungswinkel φ im Minimum der Ablenkung die Gleichung $\alpha = A\varphi - B$. Der Quotient C der Konstanten A und B ändert sich beim Wechsel des Lösungsmittels wenig. Ändert sich die Zusammensetzung des Lösungsmittels immer um CH_2, so ändert sich auch C um gleiche Beträge.

	C	J
Methylalkohol, CH_4O	23·24	
		2·57
Äthylalkohol, C_2H_6O	25·81	
		1·32
Isopropylalkohol, C_3H_8O	27·13	
		1·35
Isobutylalkohol, $C_4H_{10}O$	28·48	
		1·11
Isoamylalkohol, $C_5H_{12}O$	29·59	

Für Monocarbonsäuren und deren Ester schwankten die Differenzen von C für einen Unterschied von CH_2 in der Zusammensetzung von 0·46 bis 1·35. Isomere Stoffe haben wenig verschiedene Konstanten.

Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	26·51	Isobutylacetat	$C_6H_{12}O_2$	28·07
Methylpropionat		26·91	Propylpropionat		28·10
			Äthylbutyrat		28·24
Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	27·64			
Propylacetat		27·55			
Methylbutyrat		27·64			
Methylisobutyrat		27·55			

G. Tammann.

19. Bemerkungen zum Aufsatz Carnelleys: Über die Löslichkeit der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln von J. Schröder (J. russ. Gesell. 64—67. 1890). Der Quotient aus den Löslichkeiten für Meta- und Paraanilin ändert sich beim Wechsel des Lösungsmittels wenig. Die prozentische Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. *G. Tammann.*

20. Über die spezifische Drehung der Weinsäure und ihrer Salze von A. Kanonnikow (J. russ. Ges. 369—375. 1890). Die Konstante C ist gleich der spezifischen Drehung der reinen Substanz. Für Coniin $[\alpha]_D = 14{\cdot}62$, $C = 14{\cdot}06$; für russischen Terpentin $[\alpha]_D = 27{\cdot}89°$, $C = 27{\cdot}53$; für Rohrzucker $[\alpha]_D = 64{\cdot}17$, $C = 63{\cdot}85$. Die Werte C stehen für Weinsäure und ihre Salze in einfachen multiplen Verhältnissen. Es ergiebt sich C für Weinsäure zu 12·46, für die sauren weinsauren Salze von Natron, Kali, Lithion, Ammoniak und Äthylamin zu 20·48, und für die neutralen Salze derselben Basen zu 30·44. Eine Reihe anderer Basen gab für ihre sauren Salze viel zu kleine Werte von C. Diese Abweichungen werden durch Annahme von Dissociation erklärt. Es folgen die betreffenden Basen mit den abgerundeten Werten von C für Lösungen in Wasser und Alkohol.

C	Lösungen in Wasser	C	in Alkohol
24	Äthylamin, Propylamin	30	Äthylamin, Propylamin, Isobutylamin
18	Isobutylamin	24	Isoamylamin, Diisobutylamin
12	Isoamylamin, Diisobutylamin, Diamylamin, Anilin, Orthotoluidin, Paratoluidin, Chinolin	18	Diamylamin, Triäthylamin

G. Tammann.

21. Kryoskopische Untersuchung einiger Kolloide von A. Sabanejew (J. russ. Ges. 102—107. 1890). Der Verfasser bestimmte die Gefrierpunkte der Lösungen von Gallussäure in Wasser und Essigsäure. Das Molekulargewicht der Gallussäure ergab sich zu 166 oder 168; der Formel $C_7H_6O_5$ entspricht 170. Betreffs des Molekulargewichts des Tannins kommt der Verfasser zu Resultaten, die von denen Paternòs (diese Zeitschr. **4**, 457. 1889) abweichen. Paternò hat die geringe Löslichkeit des Tannins in Wasser (die gesättigte Lösung enthält bei 0° 4% Tannin) übersehen, und daher viel zu grosse Molekulargewichte gefunden. Die Erniedrigungen der Lösungen von Tannin in Essigsäure hat Paternò zu gross gefunden, weil er das Tannin vor der Auflösung nicht genügend trocknete. Der Verfasser bestimmte das Molekulargewicht des Tannins in den Lösungsmitteln Wasser und Essigsäure übereinstimmend zu 1288; entsprechend der Formel $(C_{14}H_{10}O_9)_4$. *G. Tammann.*

22. Über die Geschwindigkeiten der Zersetzung von Calciumchlorat beim Erhitzen von A. Potilitzin (J. russ. Ges. 333—346. 1890). Die Untersuchung ist wie bei den anderen Chloraten (diese Zeitschr. **4**, 484, Ref. 64) geführt; betreffs der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden. *G. Tammann.*

23. Über die gegenseitige Verdrängung der Säuren von P. Chrustschow (J. russ. Ges. 230—270. 1890). Indem der Verfasser die von J. Thomsen und W. Ostwald bestimmten Teilungskoeffizienten in die Gleichgewichtsformel einführt, erhält er aus den Leitfähigkeiten der beteiligten Salze und Säuren Werte, die mit den Leitfähigkeiten des Gemisches mehr oder weniger übereinstimmen. Von den 23 Beispielen des Verfassers mögen zwei genügen.

1. $HCOOK + HCl = x\,KCl + (1-x)\,HCOOK + x\,HCOOH + (1-x)\,HCl$

$$2 \times 0{\cdot}5339 = x.1 + (1-x)\,0{\cdot}7875 + x\,0{\cdot}0526 + (1-x)\;3{\cdot}0079$$

woraus $x = 0{\cdot}991$ ist.

Aus diesem Resultat zieht der Verfasser den Schluss, dass in Wirklichkeit $x = 1$ ist, dass das System sich nicht im Gleichgewicht befindet, sondern zu einem nicht umkehrbaren Zustande gelangt ist.

2. $K_2SO_4 + K_2Cl_2 = 0{\cdot}66\,K_2Cl_2 + 0{\cdot}34\,K_2SO_4 + 0{\cdot}66\,H_2SO_4 + 0{\cdot}34\,H_2Cl_2$.

Die Koeffizienten sind den Messungen von Ostwald entnommen. Für das System $[0{\cdot}34\,K_2SO_4 + 0{\cdot}66\,H_2SO_4]$ wurde die Leitfähigkeit zu 1·2667 gefunden.

$$2 \times 1{\cdot}4747 = 0{\cdot}66.1 + 1\,[1{\cdot}2667] + 0{\cdot}34 \times 3{\cdot}0079$$

$2 \times 1{\cdot}4679$ gefunden.

In einigen Fällen findet der Verfasser bedeutendere Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Leitfähigkeiten. Er schliesst daraus, dass Thomsen und Ostwald Nebenreaktionen vernachlässigt haben. Von diesen Nebenreaktionen haben aber die genannten Forscher gezeigt, dass sie von keiner Wärmetönung resp. Volumenverminderung begleitet sind. Es tangiert der Einwurf des Verfassers jene Resultate nicht im mindesten. So fand der Verfasser für das System (Koeffizienten von Thomsen): $MgCl_2 + H_2SO_4 = 0{\cdot}59\,MgCl_2 + 0{\cdot}41\,MgSO_4 + 0{\cdot}59\,H_2SO_4 + 0{\cdot}41\,H_2Cl_2$ die Leitfähigkeit zu 1·2930, berechnete dieselbe zu 1·3358. Führt man für die Reaktion zwischen $MgCl_2 + H_2Cl_2$ (deren Wärmetönung übrigens vernachlässigt werden kann) die entsprechende Korrektion ein, so ergiebt sich die der gefundenen Leitfähigkeit genügend nahe liegende Leitfähigkeit 1·2875. Wie nach den Befunden von S. Arrhenius (Wied. Ann. **30**, 51, 1887; diese Zeitschr. **2**, 284. 1888) zu erwarten, ist diese nach dem Verfasser ganz besonders geeignete Methode viel weniger leicht zu handhaben als die thermochemische oder gar die volumchemische. *G. Tammann.*

24. Über die gegenseitige Verdrängung der Haloide von P. Lasarewa (J. russ. Ges. 383—385. 1890). Die Verfasserin findet, dass bei gewöhnlicher Temperatur Brom und Jod, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, aus Chlornatrium und Chlorkalium das Chlor nicht verdrängen können. Nach 10 Monate langer Einwirkung konnte kein Ersatz des Chlors nachgewiesen werden. *G. Tammann.*

25. Über die Verdrängung des Wasserstoffs aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Haloide in Gegenwart von Haloidsalzen von P. Lasarewa (J. russ. Ges. 386—388. 1890). Die Verfasserin findet, entgegen dem Resultat von Willgerodt (J. pr. Chem. **34**, 264), dass auch folgende Salze und zwar in folgender Reihenfolge die Chlorierung des Benzols beschleunigen. Am stärksten beschleunigt Quecksilberchlorid, dann Cadmium- und Zinkchlorid, am wenigsten beschleunigen die Chloride der Alkalien. Die Reihenfolge der Löslichkeiten in Benzol ist für diese Salze die der Beschleunigungen. *G. Tammann.*

26. Über die Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper und die Benutzung desselben zu Demonstrationen von B. Lepsius (Ber. **23,** 1418—1428. 1890). Unter dem Einflusse des galvanischen Lichtbogens erfolgen die Reaktionen $CO^2 + C = 2CO$ und $O^2 + 2C = 2CO$ in wenigen Minuten, so dass man sich derselben zu effektvollen Vorlesungsversuchen bedienen kann. Der Verfasser beschreibt einen dazu geeigneten Apparat. *W. O.*

27. Die schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Öltropfens von L. Sohncke (Wied. Ann. **40,** 345—355. 1890). Kleine noch eben wägbare Öltröpfchen, welche sich am Ende eines dünnen Drahtes befinden, werden mit einer grossen Wasserfläche in Berührung gebracht. Das Tröpfchen breitet sich sehr schnell aus, bildet einen Augenblick lang eine kreisförmige Scheibe von blass blaulichgrauer Farbe, und zerfällt dann in eine grosse Anzahl kleiner Teilchen, welche ihre Ausbreitung fortsetzen. Aus dem Gewicht des Öls und dem Durchmesser der Scheibe lässt sich die Dicke dieser Schicht berechnen. Diese Dicke ergab sich in Milliontel Millimeter für

Olivenöl	112
Rüböl	94

Man kann diese Zahlen als die doppelten Radien der Wirkungsweite der Molekularkräfte ansehen. Sie schliessen sich den von Plateau an Seifenwasser beobachteten nahe an. *W. O.*

28. Stehende Lichtwellen und die Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes von O. Wiener (Wied. Ann. **40,** 202—243. 1890). In einer mit grossem experimentellem Geschick durchgeführten Untersuchung weist der Verfasser die Existenz stehender Lichtwellen bei der Reflexion auf photographischem Wege nach, und gelangt aus der Analyse der Erscheinungen zu dem Schluss, dass die Fresnelsche Annahme, die Schwingungsrichtung des Lichtes stehe senkrecht zur Polarisationsebene, die angemessenere sei. In der Anschauungsform der elektromagnetischen Lichttheorie ergiebt sich, dass die chemische Wirkung durch die elektrischen und nicht durch die magnetischen Schwingungen bedingt wird. *W. O.*

29. Über den Sitz der Veränderlichkeit galvanischer Elemente mit der Temperatur von A. Gockel (Wied. Ann. **40,** 450—463. 1890). Gegenüber einer abweichenden Ansicht von G. Meyer (Wied. Ann. **33,** 265. 1888), nach welcher der Temperaturkoeffizient eines galvanischen Elementes nicht die Summe der Temperaturkoeffizienten der an den Berührungsstellen auftretenden Potentialdifferenzen sein soll, weist der Verfasser durch besondere Versuche nach, dass die beanstandete Rechnungsweise mit den Thatsachen übereinstimmt. *W. O.*

30. Über einige neuere Ansichten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie von A. Walter (Osterprogramm des Realgymnasiums zu Tarnowitz 1890.) Der Verfasser sucht eine allgemeine Zustandsgleichung aufzustellen, welche nicht nur den Energieinhalt eines gegebenen Stoffes für sich, sondern auch den, welchen

er bei chemischer Wechselwirkung mit anderen Stoffen offenbart, zur Darstellung bringt. Die Arbeit, welche selbst ein Auszug ist, gestattet kaum eine kurze Darstellung; eine Prüfung der aufgestellten Formel an irgend welchem Erfahrungsmaterial wird nicht mitgeteilt. *W. O.*

31. Über die Umwandlung von Allyl- in Propenylbenzolderivate, ihre Dispersion und Refraktion von J. F. Eykman (Ber. **23,** 855—864. 1890). Der Verfasser hat schon früher (Ber. **22,** 2736) gezeigt, dass bei metameren Stoffen mit verschiedener Lage der Doppelbindung erhebliche Verschiedenheiten der Refraktion wie Dispersion auftreten.

Neue Messungen ergaben für $\frac{n^2-1}{n^2+2} MV$:

		beob.	ber.
Methylchavicol	$C^{10}H^{12}O$	46·0	46·2
Anethol		48·2	
Eugenol	$C^{10}H^{12}O^2$	48·3	47·7
Iseugenol		49·3	
Äthylchavibetol	$C^{12}H^{16}O^2$	58·3	57·2
Äthylisochavibetol		59·8	
Methyleugenol	$C^{11}H^{12}O^2$	53·4	52·6
Methyliseugenol		55·0	
Safrol	$C^{10}H^{10}O^2$	45·9	45·8
Isosafrol		47·6	
Apiol	$C^{12}H^{14}O^4$	59·0	58·6
Isapiol		60·9	

Die erstgenannten Isomeren sind Allylderivate, die zweitgenannten Propenylderivate. Die Möglichkeit, dass Polymere vorliegen, wurde durch die Molekulargewichtsbestimmung ausgeschlossen.

Die Ergebnisse sind insofern interessant, als sie besonders deutlich die konstitutive Beschaffenheit der Molekularrefraktion, welche meist als eine additive Eigenschaft aufgefasst wird, zur Anschauung bringen.

Auch die Molekularvolume sind verschieden; sie sind bei den Isoverbindungen um etwa 3 Einheiten kleiner. *W. O.*

32. Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser von G. C. Schmidt (Sitzungsber. Wien. Ak. **99,** Febr. 1890). Zieht man von dem Molekularvolum einer Lösung das des vorhandenen Wassers ab, so erhält man Zahlen, welche man als Molekularvolume des gelösten Salzes bezeichnen darf. Dieselben nehmen, wie bekannt, bei steigender Verdünnung ab und nähern sich asymptotisch einem Grenzwert. Der Verfasser sieht die Ursache hiervon in dem Zerfall der Salze in Jonen. Die Grenzwerte erweisen sich, einer Bemerkung von Arrhenius (**1,** 643) entsprechend, als additive Grössen, die für analoge Salzpaare konstante Differenzen ergaben. Bei Salzen von geringer Dissociation, wie Magnesiumsulfat, treten die erwarteten Abweichungen auf.

Der Referent möchte darauf hinweisen, dass die fraglichen Grössen doch nicht einfach als Molekularvolume der gelösten Stoffe aufgefasst werden können. Denn bei einzelnen Salzen, wie z. B. Kupfersulfat, werden sie negativ. Es erleidet also

jedenfalls das Lösungswasser bei der Auflösung des Salzes eine Volumverminderung, welche in einzelnen Fällen das Volum der Jonen übertreffen kann. *W. O.*

33. Die elektromotorische Kraft der Metallsalze von Clarence L. Speyers (Amer. Chem. Journ. **12**, 1890). Die elektromotorischen Kräfte zwischen Zinkamalgam und reinem Quecksilber wurden in Lösungen verschiedener Säuren und Salze von normaler Stärke bis zu Verdünnungen von 1024 l untersucht. Bei den Säuren nahm die Potentialdifferenz mit steigender Verdünnung langsam ab, bei den Zinksalzen dagegen zu. Die Werte sind für Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure, sowie ihre Salze nahezu gleich, für Salzsäure und Chlorzink sind sie erheblich niedriger. Gemenge mit letzteren zeigen Werte, die denen der reinen Chlorverbindungen fast völlig gleich sind. Dasselbe gilt für Gemenge von Salzen und Säuren. *W. O.*

34. Über das Daltonsche Gesetz von B. Galitzine (Dissertation. Strassburg 1890, 160 Seiten). Unter dem Daltonschen Gesetz versteht der Verfasser das Gesetz, dass der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit in einem Gase ebenso gross ist, wie im Vakuum. Nach einer eingehenden Darstellung der älteren Versuche geht er zu einer Beschreibung seiner eigenen Experimente über, welche mit Wasser, Äthyläther und Chloräthyl in Luft angestellt wurden. Die Einzelheiten der zahlreichen und sorgfältigen Beobachtungen können hier nicht mitgeteilt werden; das Ergebnis war, dass im allgemeinen der Dampfdruck in der Luft etwas kleiner ist, als im leeren Raume. Doch ist der Unterschied sehr gering; er erreicht im äussersten Falle für Chloräthyl bei 100° kaum 2%.

Hieran schliessen sich Versuche über die kritische Temperatur von Gemengen, speziell des Äthyläthers bei Gegenwart von Luft. Der Einfluss der letzteren erwies sich als sehr gering; es wurde beobachtet 190·8° im luftfreiem Rohr, 190·5° im lufthaltigen. Aceton gab 234·4°. Gemenge beider ergaben

Äther	Aceton	krit. Temp.	ber.
0	100	234·4°	—
6·6	93·4	230·1°	231·6°
14·1	85·9	227·3°	228·4°
30·7	69·3	218·7°	221·3°
100·0	0	191·8°	—

Unter ber. stehen die nach einer Formel von Pawlewski berechneten Werte; sie sind sämtlich grösser, als die beobachteten. Ähnlich fielen Versuche mit Äther und Schwefelkohlenstoff aus.

Die Arbeit schliesst mit einer Theorie der Gas- und Flüssigkeitsgemenge, welche auf Grundlage der von Clausius modifizierten Zustandsgleichung von van der Waals entwickelt wird. Wegen der Einzelheiten derselben muss auf die Abhandlung verwiesen werden. *W. O.*

35. Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber von F. Paschen (Wied. Ann. **40**, 36—52. 1890). Ein Kapillarelektrometer wurde in Form einer U-Röhre mit einem weiten und einem engen und kurzen Schenkel hergestellt. Mittels derselben wurde gefunden, dass die Meinung Pellats, der Be-

ginn der Elektrolyse falle mit der Erreichung des Maximums der Oberflächenspannung zusammen, nur für Lösungen von bestimmter Konzentration gilt, und im allgemeinen unrichtig ist. Ferner bestimmte der Verfasser eine Anzahl „natürlicher" Oberflächenspannungen durch Aufsuchen der zur Erzeugung des Maximums erforderlichen elektromotorischen Kraft, und die Abhängigkeit dieses Wertes von der Natur des Elektrolyts, des Lösungsmittels, und von der Konzentration. Cyankalium ergiebt entgegengesetzte Ausschläge, wie schon Gore fand. Auch gab eine Tropfelektrode einen Strom, der im Gegensatz zu denen in anderen Elektrolyten gegen die Fallrichtung der Tropfen ging. Bei verdünnteren Lösungen verschwand er und kehrte sich bei noch weiterer Verdünnung um. Indessen gingen die Erscheinungen im Kapillarelektrometer und an der Tropfelektrode nicht vollkommen parallel. Aus diesen Erscheinungen folgt, dass Quecksilber in konzentrierter Cyankaliumlösung negativ ist, und sich wie Zink in Schwefelsäure verhält. (Dies steht mit den chemischen Verhältnissen in gutem Einklang. D. Ref.)

Zwischen Quecksilber und saurer Merkuronitratlösung nimmt der Verfasser trotz der kleinen Oberflächenspannung keine Potentialdifferenz an, weil man die gewöhnlichen Erscheinungen nicht erhalten kann. Der Referent hat schon früher betont, dass nach seiner Meinung allerdings eine Potentialdifferenz vorhanden ist; wegen des freien Verkehrs der Quecksilberjonen mit der Elektrode ist es nicht möglich, dieselbe zu ändern, und aus gleichem Grunde bleiben die Ladungserscheinungen aus.

Woodsches Metall zeigt im Kapillarelektrometer mit Kochsalzlösung eine Potentialdifferenz von $-0{\cdot}5$ Dan. *W. O.*

36. Untersuchungen über die Dissociation der Salzhydrate und ähnlicher Stoffe von H. Lescoeur (A. ch. ph. (6) **19**, 533–556. 1890). Vgl. **2**, 763. 1888. *W. O.*

37. Über die Verbrennungswärmen einiger organischer Isomeren von J. Ossipow (J. pr. Ch. **41**, 424–428. 1890). Der Verfasser hat an den von ihm mitgeteilten Zahlen bisher so vielfach spätere Korrekturen angebracht, dass es dem Referenten zweckmässiger erscheint, dieselben diesmal erst abzuwarten. *W. O.*

38. Neue Beobachtungen über die gegenseitigen Verdrängungen zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen von Berthelot (A. ch. ph. (6) **19**, 515–532. 1890). Vollkommen reine konzentrierte Salzsäure wird nach den Beobachtungen des Verfassers im Licht nicht durch Sauerstoff zersetzt; geprüft wurde auf Chlor durch den Geruch und durch Indigolösung. Dagegen giebt Salzsäure, welche Spuren von Eisen oder Mangan enthält, bald freies Chlor zu erkennen. Rauchende Bromwasserstoffsäure gab bei Berührung mit Sauerstoff in fast gesättigter Lösung im Sonnenlicht auf 5 ccm etwa 0·28 g freies Brom zu erkennen; die verdünnte Säure wird nicht zersetzt; ob Eisen- oder Mangangehalt eine Zersetzung einleiten kann, wurde nicht untersucht. Andererseits bildet, wie schon Löwig fand, Bromwasser am Licht etwas Bromwasserstoff, annähernd $^1/_9$ des vorhandenen Broms.

Reines Jodkalium zerfällt in verdünnter wässeriger Lösung am Licht nicht, dagegen färbt sich eine konzentrierte Lösung braun; beim Verdünnen verschwindet die Färbung und die Jodreaktion. Ozon wirkt augenblicklich. Die Gegenwart von Kohlensäure bedingt gleichfalls die Einwirkung des Sauerstoffs.

Der Verfasser stellt für alle diese Vorgänge mit Hilfe sekundärer Reaktionen Formelreihen zusammen, welche ihm gestatten, eine positive Wärmetönung zu berechnen, und findet dieselben demgemäss in Übereinstimmung mit seinen Anschauungen. *W. O.*

39. Über die Potentialdifferenz zwischen Elektroden und Elektrolyten, und über die Polarisation von H. Pellat (Ann. chim. phys. (6) **19**, 556—574 1890). Der Verfasser macht einen Unterschied zwischen elektromotorischer Kraft und Potentialdifferenz; erstere werde gemessen durch die Energiezunahme der Elektrizitätseinheit, welche durch den mit der elektromotorischen Kraft behafteten Querschnitt geht; die Potentialdifferenz dagegen werde durch die Arbeit der elektro-elektrischen (d. h. der nach dem Coulombschen Gesetz wirkenden elektrischen) Kräfte allein gemessen, und nicht durch die Arbeit der sämtlichen vorhandenen Kräfte. So sei zwischen zwei verschiedenen Metallen keine erhebliche elektromotorische Kraft vorhanden, wohl aber eine Potentialdifferenz von der Ordnung eines Volt; andererseits bestehe in einer durch eine passende äussere elektromotorische Kraft auf das Maximum der Oberflächenspannung gebrachten Quecksilberoberfläche zwar die Potentialdifferenz Null, dabei aber eine elektromotorische Kraft gleich und entgegengesetzt der eingeschalteten.

Alsdann geht der Verfasser auf die Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen Metallen und Elektrolyten ein, wozu er die von Helmholtz angedeutete und vom Referenten ausgebildete Methode der Quecksilber-Tropfelektroden benutzt, ohne einen seiner Vorgänger zu nennen. Er findet, dass zwischen einem Metall und einer Salzlösung, welche dieses Metall enthält, keine Potentialdifferenz bestehe. Der naheliegende Einwand, dass, da in einer solchen Lösung das Metall sich nicht polarisieren kann, auch keine Änderung einer vorhandenen Potentialdifferenz durch Oberflächenvergrösserung möglich ist, wird von dem Verfasser zwar empfunden, aber zu widerlegen versucht. Da die angeführten Betrachtungen auf der Annahme beruhen, dass in der Lösung z. B. von Zinksulfat letzteres in verbundenem Zustand der Elektrolyt sei, so ist die Betrachtung des Verfassers eher ein Beweis mehr für die Notwendigkeit der Annahme freier Ionen, als für seine These, dass zwischen Metallen und ihren Salzen die Potentialdifferenz Null sei.

Demgemäss muss der Verfasser im Daniellelement die Potentialdifferenzen zwischen Zink und Kupfer, sowie zwischen den beiden Elektrolyten suchen.

Ein weiterer Teil der Abhandlung behandelt die Polarisation. Der Verfasser stellt den Satz auf, dass die Elektrolyse in dem Augenblicke beginnt, wo die elektromotorische Kraft die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem Elektrolyten gleich Null gemacht hat. Inzwischen ist von Paschen (**6**, 92) gezeigt worden, dass der Satz nicht richtig ist; es können somit die aus demselben gezogenen Schlüsse hier übergangen werden. *W. O.*

40. Das Fliessen fester Körper oder das Verhalten fester Körper unter hohem Druck von W. Hallock. (Bull. U. S. Geol. Survey No. 55. 67—75. 1890). Vorläufiger Bericht über eine Wiederholung der bekannten Versuche von W. Spring. Der Verfasser hat zum Teil andere Resultate, als dieser, erhalten, doch hat er auch nicht dieselben Bedingungen beobachtet. *W. O.*

41. Die Natur der Lösung, dargelegt durch das Studium der Dichte, elektrischen Leitfähigkeit, Wärmekapazität, Lösungswärme und Wärmeausdehnung der Lösungen von Schwefelsäure von Sp. U. Pickering (Journ. Chem. Soc. 64—185. 1890). Die sehr umfängliche Abhandlung, in welcher der Verfasser die oben genannten Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen durch zweimalige Differentiation nach dem Prozentgehalt zur Ermittelung von „Hydraten" verwertet, gestattet keinen kurzen Auszug. Nur mag angegeben werden, dass von den letzteren

1 in 1 Falle
1 „ 2 Fällen
4 „ 4 „
1 „ 5 „
7 „ 6 „
2 „ 7 „

d. h. aus entsprechend verschiedenen Eigenschaften abgeleitet wurden. *W. O.*

---

42. Über die Abhängigkeit des Magnetismus der Salze einiger Metalle der Eisengruppe von der Temperatur von P. Plessner (Wied. Ann. **39**, 336—346. 1890). Mittelst des Apparates von Wiedemann wurden die Temperaturkoeffizienten des Magnetismus einer Anzahl von Stoffen bestimmt, indem dieselben in einem Luftbade mit Wassermantel erwärmt wurden. Je eine Lösung von Eisenchlorid, Mangan- und Nickelsulfat, und Kobaltnitrat wurde dem Versuch unterworfen; ihr Temperaturkoeffizient erwies sich gleich, und betrug im Mittel $-0{\cdot}00356$.

Feste Salze sind ungleichförmiger; während Mangansulfat $-0{\cdot}00269$ gab, erwies sich der Koeffizient des Nickelsulfats von der Temperatur abhängig. Kobaltsulfat gab innerhalb eines engen Temperaturgebietes $-0{\cdot}00275$. *W. O.*

---

43. Zur Aktinometrie astronomisch-photographischer Fixsternaufnahmen von Dr. A. Miethe (Rostock, 1890). Im Hinblick auf praktisch astronomische Zwecke hat der Verfasser das photochemische Grundgesetz, dass die Wirkung der aktiven Strahlen durch das Produkt von Intensität und Dauer der Belichtung gegeben sei, einer experimentellen Prüfung in Bezug auf Bromsilbergelatineplatten unterzogen. Es ergaben sich Erscheinungen, die den von Bunsen und Roscoe beobachteten der „photochemischen Induktion" ganz analog waren. Das Gesetz war für intakte Platten nicht gültig; es musste ein bestimmter Lichteindruck vorhergegangen sein, damit das Gesetz sich gültig erwies. Dementsprechend waren die Schwärzungen bei gleichen Werten des Produktes it nicht gleich, sondern um so geringer, je grösser die Zeit t, und je kleiner demgemäss die Intensität i gewählt war.

Eine weitere Versuchsreihe ergab, dass dies für weisses Licht, wie für verschiedene Strahlen gilt.

Wurden die zu untersuchenden Platten einer vorsichtigen Belichtung so lange unterworfen, als dies möglich war, ohne Schleier zu erhalten, so folgten sie dem Gesetz.

Fragt man sich, wie das Gesetz zu korrigieren sei, um allgemein gültig zu

sein (was der Verfasser nicht gethan hat), so dürfte ein Schwellenwert i der Intensität anzunehmen sein, unterhalb dessen (ähnlich wie im Auge) überhaupt keine Lichtwirkung stattfindet. Das Gesetz nähme dann die Gestalt $(i - i_0)t = f$ an.

Bei Belichtungsversuchen mit rotem und blauem Licht ergaben sich die Schwärzungsstufen nicht gleich. Setzt man die Lichtmengen gleich, welche die ersten Eindrücke erzeugen, so wachsen für zunehmende Lichtmengen die Schwärzungen viel schneller beim blauen, als beim roten Licht. Die Platten verhalten sich, als enthielten sie eine geringe Menge rotempfindlicher Teilchen, die bald verbraucht sind. *W. O.*

---

44. Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts von A. Classen (Ber. **23**, 938—953. 1890). Ganz reines, elektrolytisch ausgeschiedenes Wismut wurde in Platingefässen mit Salpetersäure oxydiert. Es ergab sich

Wismut	Oxyd	Atomgewicht *Bi*
25·0667	27·9442	209·0705
21·0691	23·4875	209·0880
27·2596	30·3922	208·8458
36·5195	40·7131	209·0008
27·9214	31·1295	208·8811
32·1188	35·8103	208·8178
30·1000	33·5587	208·8646
26·4825	29·5257	208·8525
19·8008	22·0758	208·8877
246·3384	274·6370	208·918

Reduziert man die Werte auf den leeren Raum, so folgt

$$Bi = 208{\cdot}90.$$

W. O.

---

45. Über die Synthese der Fumarsäure von E. H. Keiser (Amer. Chem. Journ. **12**, 99—102. 1890). Aus dem festen Acetylendijodür hat der Verfasser durch Einwirkung von Cyankalium und Ätzkali Fumarsäure erhalten; die Aufgabe, das flüssige Jodür in **Maleïnsäure** überzuführen, hofft derselbe noch zu lösen.

W. O.

---

46. Vorlesungsversuch zum Nachweis der luftelektrischen Erregung von W. Hallwachs (Wied. Ann. **40**, 343—344. 1890). Die von Bichat beobachtete Verstärkung der Erregung von Elektrizität durch Bestrahlung mittelst Anblasens wird verwertet, um die Erscheinung einem grösseren Zuhörerkreise mittelst Projektion des Goldblattes eines Hankelschen Elektrometers anschaulich zu machen.

W. O.

---

63. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte.

Die diesjährige Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte findet in

Bremen, den 15. bis 20. September

statt.

Die wässerigen Lösungen von Doppelsalzen.

Von

Wl. Kistiakowsky.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Aus der Lösung zweier Salze scheiden sich beim Verdunsten entweder beide Salze gemeinsam krystallisiert, oder jedes für sich aus. Die Krystalle, welche beide Salze in stöchiometrisch definierbarem Verhältnis enthalten, nennt man Doppelsalze, während diejenigen, welche die Salze in willkürlichem Verhältnis enthalten, im allgemeinen isomorphe Mischungen genannt werden. Die Bildung von einem isomorphen Krystall kann man sich im Krystallisationsmoment vorstellen, unter der Annahme, dass beide Salze dieselbe Krystallform besitzen. Die Bildung von Doppelsalzen können wir schwerlich allein dieser Eigenschaft zuschreiben und um die stöchiometrischen Verhältnisse zu erklären, können wir annehmen, dass Doppelsalzmolekel in grösseren oder kleineren Mengen sich in Lösung befinden.

Es war infolge dessen von Interesse nachzusehen, in welchem Zustande die Doppelsalze in Lösungen existieren und wenn dieselben teilweise zerlegt sein sollten, wie weit dann dieser Zerfall vor sich geht. Die Möglichkeit dieser Untersuchungen ist gegeben durch das Studium der physikalischen Eigenschaften jener Salzlösungen. Aus diesen nun Schlüsse zu ziehen, dienen die Summationsgesetze für einige physikalische Eigenschaften. Auch manche chemische Eigenschaften, z. B. die Jonen, in welche die Salze in Lösungen zerfallen und welche bei der Elektrolyse beobachtet werden, können uns darüber Aufschluss geben.

Schon Porret und Gay-Lussac haben bei Untersuchungen mancher sogenannter Doppelsalze dieselben als einheitliche komplexe Molekeln in Lösung angenommen; ersterer fand, dass einige von diesen bei der Elektrolyse sich vollkommen den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen analog verhalten, z. B. dass das Ferricyankalium ($K_3Fe(CN)_6$ durch Elektrolyse in K_3 und $Fe(CN)_6$ analog dem phosphorsauren Kalium (K_3PO_4)

in K_3 und PO_4 zersetzt wird. Dahingegen hat Graham[1]) 1851 durch Diffusionsversuche gezeigt, dass gewisse Doppelsalze ähnlich dem Kaliumkupfersulfat $[K_2 Cu(SO_4)_2 6 H_2O]$ und Alaunen in Lösungen in ihre Bestandteile, in einfache Molekeln zerlegt sind, was später auch Marignac[2]), Ingenhous, N. van de Wal und Rüdorff[3]) durch ähnliche Versuche bestätigten. Hittorf hat in seiner klassischen Arbeit (Über die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse[4]) 1859) die Frage über Doppelsalze gelöst, indem er dieselben in solche einteilte, welche unzerlegbar in Lösungen existieren, z. B. Cyan- und Platin-Doppelsalze und solche, welche in einfachere Molekel zerfallen, wie Sauerstoff- und Halogen-Doppelsalze. Durch sehr einfache Versuche haben Rose und auch Berthelot nachgewiesen, dass manche Doppelsalze in Lösungen zerlegt sind. Später haben Walden[5]), Klein[6]), Bouty[7]) und Chruschtschoff[8]) durch Studien verschiedener physikalischer Eigenschaften die Daten früherer Autoren über den Zustand von Doppelsalzen bestätigt. Prof. Ostwald hat die Terminologie der Doppelsalze entwickelt[9]), indem er dieselben in komplexe (in Lösungen unzerlegte) und Doppelsalze (zerlegte) einteilte. Ausserdem hat Prof. Ostwald auf Grund der Dissociationstheorie die Auffassung nicht nur der physikalischen, sondern auch der chemischen Eigenschaften von komplexen und Doppelsalz-Lösungen verallgemeinert, indem er hervorhob, dass solche Salze, die als komplexe Molekeln in Lösungen existieren, keine Reaktion auf die im Komplex befindlichen Bestandteile geben. So ist z. B. im Blutlaugensalz das Eisen, im Ammoniumchromoxalat die Oxalsäure mit den gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar. Weitere Untersuchungen über Doppel- und komplexe Salze hat Herr Prof. Dr. Ostwald mir überlassen, wofür ich ihm herzlichen Dank ausspreche.

Ich habe mir nun als Aufgabe gestellt zu untersuchen, ob auch in äusserst verdünnten Lösungen die komplexen Salze unzerlegt als solche vorhanden sind, und weiterhin die Daten früherer Autoren über die physikalischen Eigenschaften von Doppelsalzlösungen durch neue Versuche zu vervollständigen.

Um die Frage über komplexe Salze in äusserst verdünnten Lösungen zu entscheiden, habe ich die elektrische Leitfähigkeit meinen

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. **77**, 56. 1851. [2]) Ann. Chim. Phys. (5) **2**, 546. 1874.
[3]) Berl. Ber. **21**, 4. 1882. 3050; 1888. [4]) Pogg. Ann. **106**, 513.
[5]) Diese Zeitschr. **1**, 529; **2**, 49. [6]) Wied. Ann. (2) **27**, 165. 1886.
[7]) Ann. de Ch. et de Phys. (6) **14**, 74. 1888. [8]) J. russ. chem. Ges. 1889; C. r. **108**, 1163. [9]) Diese Zeitschr. **3**, 596.

Untersuchungen zu Grunde gelegt. Walden hat in einer Abhandlung[1]) die Daten für die Leitfähigkeit einiger komplexen Salze in Verdünnungen bis zu 0·001-normal[2]) publiziert. In meinen Untersuchungen ging ich bis zu 0·00002-normaler Verdünnung, um auch numerische Daten für die „maximale Leitfähigkeit" zu bekommen, welche ihrerseits uns gestattet Schlüsse über den Zustand der Molekel zu ziehen.

Die Untersuchungsmethode ist die allgemein bekannte; weitere Einzelheiten habe ich der Abhandlung von Prof. Kohlrausch[3]) entnommen. Die spezielle Beschreibung der von mir angewandten Modifikationen der Methode, sowie ausführliche Ergebnisse meiner Untersuchungen, auch manche Analysen von Salzen, finden sich im Journal der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft in St. Petersburg 1890 [6].

In folgenden Tabellen finden sich einige von den Resultaten für die elektrische Leitfähigkeit (korrigiert auf 18° und 25°) aufgeführt.

a bedeutet die Konzentration, ausgedrückt in Grammäquivalenten pro 1000 g Lösung, eine Grösse, welche für verdünnte Lösungen dem Grammäquivalent pro Liter nahezu gleich ist.

$m \cdot E \cdot 18^0$ ist die „äquivalente Leitfähigkeit" bei 18°, multipliziert mit 10^7.

$m \cdot E \cdot 25^0$ ist dieselbe Grösse für 25°.

k ist der Temperaturkoeffizient pro Grad, dividiert durch die Leitfähigkeit bei 18°, ausgedrückt in Prozenten.

Die Zahl, welche nach den Formeln in Klammern steht, ist das beim Berechnen benutzte Äquivalent; und die Zahl nach der Formel des Wassers bedeutet die aus verschiedenen Versuchen berechnete mittlere Grösse für die Leitfähigkeit desselben multipliziert mit 10^{10}.

a	$m.E.18^0$	$m.E.25^0$	k	a	$m.E.18^0$	$m.E.25^0$	k
$KAg(CN)_2$ (199·1)		$H_2O_{18^0}$ (2·1).		$K_2Ni(CN)_4$ (129·5)		$H_2O_{18^0}$ (1·8).	
0·00004145	93·9	110·2	2·4%	0·00004133	125·3	—	
0·0000821	93·9	111·3	2·5	0·00008185	123·7(?)		
0·0001984	95·4	111·3	2·4	0·0001978	124·6		
0·0003789	96·1	112·5	2·44	0·002041	119·6		
0·000711	95·5	—	2·6	0·004042	118·3		
0·002048	—	113·4	—	0·00977	114·0		
0·004085	—	111·3	—	0·01864	110·2		

[1]) l. c.

[2]) Normal bedeutet Grammäquivalent pro Liter.

[3]) Wied. Ann. (2) **26**, 161. 1885.

v	$m.E.18^0$	$m.E.25^0$	k
$K_2Ni(CN)_4 + H_2O$ (129·5) $H_2O_{18^0}$ (1·7[1])			
0·00003806	127	—	—
0·0000919	126·1	145	2·2%
0·0001754	124·9	145·1	2·33
0·0003218	124·4	144·4	2·32
0·000951	122·5	141·7	2·2
0·001884	120·5	—	—
$K_3Fe(CN)_6$ (1098) $H_2O_{18^0}$ (2·2).			
0·00002013	137·6	—	—
0·00003406	137·5	159·6	2·32
0·00006745	136·1	158·7	2·38
0·0001323	134·4	158·8	2·60
0·0002548	—	156·6	—
0·001007	130·0	—	—
0·001998	127·2	—	—
0·003913	124·2	—	—
$K_3Co(CN)_6$ (110·7) $H_2O_{25^0}$ (2—2·3).			
0·00001969		159·7	
„		160·6	
0·0000391		161·6	
0·00007682		159·4	
0·0001805		157·0	
0·000992		150·9	
0·001974		146·7	
0·003855		143·2	
0·00913		135·5	

v	$m.E.18^0$	$m.E.25^0$	k
$K_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ 162·5 $H_2O_{18^0}$ (2·0)			
0·00007357	122	—	—
0·0001456	121·5	—	—
0·0004094	119·7	138·9	2·28%
0·0008108	117	136·5	2·38
0·001961	114	132·5	2·31
0·003743	109·4	127·8	2·40
0·007426	104·5	—	—
$Ag_3Cr(C_2O_4)_3 + (6H_2O)$ (249·4) $H_2O_{18^0}$ (2·2).			
0·0001992	115·9		
0·0003944	115·1		
0·000951	112·4		
$(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (142·7) $H_2O_{18^0}$ (2·0).			
0·00001975	120·1		
0·00003900	116·5		
0·0000766	113·4		
0·0001815	112·8		
0·000333	112·7		
0·001006	111·2		
0·001991	109·9		
0·00391	106·7		
0·00925	101·6		
0·01695	97·3		

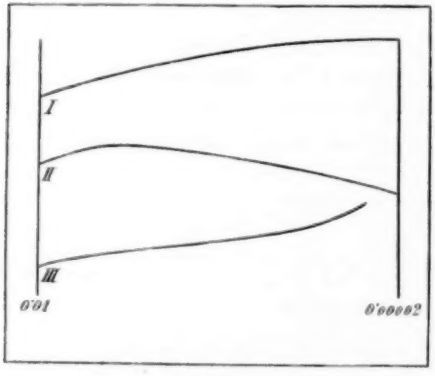


Fig. 1.

Die Veränderung der äquivalenten Leitfähigkeit beim Verdünnen konnte im allgemeinen, wie das aus den Tabellen zu ersehen ist, durch die erste Kurve ausgedrückt werden. (Fig. 1.)

Die Kurve zeigt, dass in den beobachteten Fällen in verdünnten Lösungen kein Zerfall stattzufinden anfängt, was zur Genüge beweist, dass die komplexen Salze, welche in mässiger Konzentration unzerlegt angenommen werden dürfen, auch in verdünnten Lösungen unzerlegt bleiben.

[1]) Die beiden Versuchsreihen sind mit zwei verschiedenen Präparaten angestellt worden.

Die Veränderlichkeit der äquivalenten Leitfähigkeit beim Verdünnen für Silbercyankalium folgt der zweiten Kurve und für Ammoniumferrioxalat der dritten Kurve. Die beiden Thatsachen kann man für jene zwei Salze erklären, ohne dass wir sie in verdünnten Lösungen als fähig, in ihre Bestandteile zu zerfallen, anzunehmen brauchen. Die Veränderlichkeit der Leitfähigkeit von Silbercyankalium mit dem zum Verdünnen verwandten Wasser[1]), sowie das eintretende Maximum hat mich veranlasst, nach Reaktionen zu suchen, welche zwischen den in destilliertem Wasser befindlichen Substanzen und Silbercyankalium stattfinden können.

Prof. Ostwald machte mich auf die Möglichkeit der Wirkung von Kohlensäure aufmerksam, was sich durch Versuche bestätigte, indem ich fand, dass Kohlensäure, in genügender Menge zugesetzt, selbst konzentrierte Lösungen von Silbercyankalium zerlegte.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$2\,KAg(CN)_2 + H_2CO_3 = 2\,HCN + K_2CO_3 + 2\,AgCN.$$

Es bildet sich beim Durchleiten von Kohlensäure ein weisser Niederschlag, welcher sich im zerstreuten Licht nicht schwärzt. Die Analyse bestätigte, dass der Niederschlag aus Cyansilber bestand.

Aus der oben gegebenen Gleichung ist ersichtlich, dass die rechts stehenden Verbindungen den Strom viel weniger leiten, als die auf der linken Seite stehenden. Cyanwasserstoff leitet den Strom so gut wie gar nicht.

Dadurch wird verständlich, dass beim Verdünnen, also durch grössere Zufuhr von Kohlensäure, die Grösse der Leitfähigkeit herabgesetzt wird und bei weiterem Verdünnen, wo schliesslich auf dieselbe Menge Salz verhältnismässig grössere Mengen Kohlensäure kommen, die äquivalente Leitfähigkeit im allgemeinen vermindert werden muss.

Der Verlauf der dritten Kurve, welche auf eingetretene Dissociation hinweisen könnte, kann auch durch die hydrolytische Einwirkung des

[1]) In früheren Tabellen sind die Zahlen für Wasser von geringster Leitfähigkeit $\left(\frac{2\cdot1}{10^{10}}\right)$ angeführt. Im Folgenden will ich die mittleren Werte für die Leitfähigkeit dieser Salze (18°) aus vielen Beobachtungen, welche im ganzen um 1 Prozent differieren, angeben. (Leitfähigkeit des Wassers im Durchschnitt $\frac{3\cdot5}{10^{10}}$).

α	$m.E.18°$
0·0001	91·2
0·0002	93·4
0·0008	95·4
0·0025	95·7
0·0050	95·2

Wassers erklärt werden, wenn man annimmt, dass die Reaktion folgenderweise verläuft:

$$2(NH_4)_3 Fe(C_2O_4)_3 + 6H_2O = 3(NH_4)_2 C_2O_4 + Fe_2(OH)_6 + 3H_2C_2O_4.$$

Hieraus ist zu ersehen, dass die Stoffe auf der rechten Seite der Gleichung den Strom besser leiten, als die auf der linken; und es erklärt sich, wenn wir annehmen, dass in konzentrierteren Lösungen die hydrolytische Einwirkung nur spurenweise geschieht, und nur in Verdünnung zum Vorschein kommt, dass der Verlauf dieser Kurve dem der vorigen entgegengesetzt ist. Diese Voraussetzung stimmt mit der von mir beobachteten Thatsache überein, dass in Lösungen dieser Salze auf Zusatz von Rhodanammonium keine Färbung eintrat, also kein Ferri-Jon in Lösung sich befindet, dagegen durch Ammoniak ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat entstand, was eine spurenweise hydrolytische Einwirkung in dieser Salzlösung sehr wahrscheinlich macht.

Früher habe ich bereits erwähnt, dass die Grösse für maximale Leitfähigkeit ihrerseits einen Beweis für die Unzerlegbarkeit der komplexen Salze liefern kann, indem der numerische Wert für dieselbe sehr nahe gleich ist den von Kohlrausch gefundenen Grössen für die maximale Leitfähigkeit gewöhnlicher Salze (von $\frac{95}{10^7}$ bis $\frac{128}{10^7}$ m. E. 18° und $\frac{110}{10^7}$ bis $\frac{150}{10^7}$ m. E. 25°, Gesetz von Kohlrausch-Lenz-Bouty), wie das aus folgenden Tabellen folgt:

	$m.E18°$	$m.E25°$
$KAg(CN)_2$	96	113
$^1/_2 K_2 Ni(CN)_4$	126	145
$^1/_2 K_2 Te(CN)_6$	137·5	160
$^1/_3 K_3 Co(CN)_6$	—	161
$^2/_3 K_3 Cr(C_2O_4)_3$	122	143
$^1/_3 Ag_3 Cr(C_2O_4)_3$	117	—
$^1/_3 (NH_4)_3 Fe(C_2O_4)_3$	120	—

$m.E18°$ und $m.E25°$ = maximale Leitfähigkeit multipliziert mit 10^7.

Für Doppelsalze muss die Grösse der maximalen Leitfähigkeit nach dem Summationsprinzip und dem Gesetze von Kohlrausch-Lenz-Bouty annähernd soviel mal grösser werden, als die zerfallenen Molekel mehr Äquivalente enthalten im Vergleich mit den nicht zerfallenen, wenn wir Letztere uns ähnlich den komplexen Molekeln konstruiert denken. Nehmen wir z. B. an, dass Ammoniumkupfersulfat und Alaune als komplexe Molekeln konstruiert sind, dann lassen sich aus meinen Bestimmungen folgende Werte für die Leitfähigkeit berechnen:

v	$m.E.18^0$	$m.E.25^0$	k	v	$m.E.18^0$	$m.E.25^0$	k
$^1/_2(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 + 6H_2O$ (199·8) $H_2O_{18^0}$ (2 — 2·4).				$KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ 474·2 $H_2O_{18^0}$ (2·5).			
0·00008114	223			0·00000882	—	557	—
0·0001607	219·9			0·00001749	—	559	—
0·0003888	212·7			0·0000125	475	—	—
0·0007425	206·1			0·00003865	454	—	—
0·001362	197·7			0·0000422	450	543	3·0
0·004024	178·1			0·0000806	430·4	517	2·9
0·007966	164·3			0·0001478	—	479	—
0·01923	145·6			0·0004385	348	409·3	2·5
0·03665	133·3			0·002496	260	300·4	2·3
0·0525	126·8			0·00475	232·3	—	—
				0·00906	208·2	—	—
				0·01305	195	—	—

Aus diesen Zahlen sehen wir, dass die maximale Leitfähigkeit für Ammoniumkupfersulfat $\left(\frac{223}{10^7} \cdot 18^0\right)$ fast zweimal so gross ist als für gewöhnliche Salze: $\frac{1}{2}(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 = \frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4 + \frac{1}{2}Cu(SO_4)$, denn ein Äquivalent der komplexen Molekel ist gleich zweien der gewöhnlichen Molekeln. Für Alaune ist $\frac{475}{10^7}$, 18^0; $\frac{557}{10^7}$, 25^0 viermal so gross: $(KAl(SO_4)_2 = \frac{1}{2}K_2SO_4 + 3[\frac{1}{6}Al_2(SO_4)_3]$ im ganzen gleich vier Äquivalenten.

Dies beweist, dass diese Salze in verdünnten Lösungen vollkommen zerlegt sind.

Die empirischen Gesetze der Leitfähigkeit finden ihre theoretische Erklärung in der Erscheinung, welche wir uns als Jonenwanderung vorstellen.

Für gewöhnliche Salze nehmen wir an, dass die maximale Leitfähigkeit gleich der Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen ist. Dieses Gesetz muss auch für die komplexen Salze gelten, wenn dieselben in starken Verdünnungen unzerlegt bleiben. Hittorf hat für einige komplexe Salze die relative Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt; es sind folgende:

Unter K und Kompl. stehen die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten. Unter berechneter Leitfähigkeit steht die aus den Hittorfschen Daten berechnete[1]) maximale Leitfähigkeit und unter gefundene Leitfähig-

[1]) Die Wanderungsgeschwindigkeiten für K und Na (18°) habe ich aus Hittorfs Zahlen für relative Wanderungsgeschwindigkeit und Kohlrauschs Zahlen für Leitfähigkeit bei 18° wie folgt berechnet:

	K			Na	
K_2SO_4	64	wahrscheinlichster Wert 61	$NaCl$	39·12	wahrscheinlichster Wert 39
KC_2H_3O	62·42		$NaNO_3$	40·17	
KCl	60·8—59·02		Na_2SO_4	38·8	
KNO_3	61·11				

keit die aus Leitfähigkeitsbestimmungen erhaltene. Die sämtlichen Grössen für Leitfähigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit sind mit 10^7 multipliziert [1]).

			Ber. Leitfähigk.		Gef. Leitfähigk.	
	K	Kompl.	18°	25°	18°	25°
$K_4Fe(CN)_6$	0·518	0·482	117	131	—	162
$KAg(CN)_2$	0·594	0·406	102	115	96	113
	Na					
Na_2PtCl_6	0·481	0·519	86	92·5	—	111

Von den berechneten Leitfähigkeiten stimmen mit den gefundenen nur die für $KAg(CN)_2$ überein; für $K_4Fe(CN)_6$ und Na_2PtCl_6 stimmen sie nicht gut überein, was wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass Hittorf zu konzentrierte Lösungen (10 bis 30%) untersuchte, in welchen die Salze mehrbasischer komplexer Säuren verschieden elektrolytisch dissociiert sein können, z. B.

$$\begin{matrix} K \mid K_3Fe(CN)_6 \\ K_2 \mid K_2Fe(CN)_6 \\ K_3 \mid K\,Fe(CN)_6 \\ K_4 \mid Fe(CN)_6 \end{matrix} \quad \text{und} \quad K_8Fe(CN)_6 \mid Fe(CN)_6,$$

wo der Strich die Dissociationsstelle anzeigt.

Die einfachste elektrolytische Dissociation, $K_4 \mid Fe(CN)_6$, kann man nur in ganz verdünnten Lösungen erwarten.

Es war somit erforderlich, die Bestimmungen der Überführungen mit Salzen mehrbasischer komplexer Säuren in möglichst verdünnten Lösungen auszuführen. Bekanntlich sind sehr grosse Schwierigkeiten bei Überführungsbestimmungen vorhanden. Sie machten sich in verdünnten Lösungen sowohl in Betreff der Analyse, wie auch durch die Abscheidung von unlöslichen Niederschlägen auf den Elektroden, z. B. von Cyansilber auf dem positiven Pole (Anode) bei der Elektrolyse von Kaliumsilbercyanid, trotzdem Cyankalium der Lösung neben der Anode zugesetzt war, in so hohem Grade geltend, dass es mir nur möglich war die Überführungszahl (relative Wanderungsgeschwindigkeiten) für verdünnte Lösungen von Silberchromoxalat, nicht aber für andere komplexe Salze zu ermitteln.

Der Apparat, den ich zu diesen Versuchen benutzte, bestand aus folgenden Teilen:

A ist eine knieförmig gebogene weite Bürette (100 ccm), welche bei a

[1]) Die maximale Leitfähigkeit für $K_4Fe(CN)_6$ und Na_2PtCl_6 kann man auf Grund meiner Untersuchungen sehr genau nach Waldens Daten (für 0·001) extrapolieren.

mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen und durch denselben mit einem $^1/_2$ mm starken, nach Fig. 2, *c* gebogenen Silberdraht verbunden ist. Letzterer wurde von oben in die Bürette geworfen und mittels einer Pincette mit dem Platindraht zusammengewickelt. Dieser Silberdraht diente als Anode. Die Bürette war oben mit einem Kork verschlossen, an welchem die ähnlich gebogene Silberkathode befestigt war. Das Ganze war in ein Wasserbad (Fig. 2, *D*) von konstanter Temperatur derart gebracht, dass man die Lösung bequem aus der Bürette fliessen lassen konnte.

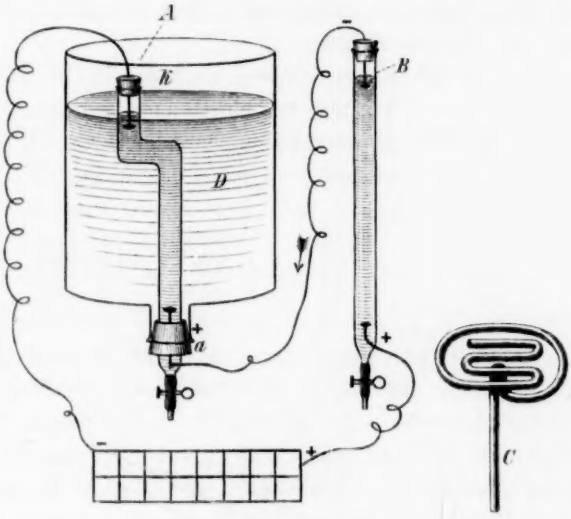


Fig. 2.

Zu den Messungen der sogenannten „Äquivalente" von Hittorf (die in Äquivalenten ausgedrückte, durch den Strom zerlegte Salzmenge) wurde für die ersten Versuche die von Nernst[1]) gegebene Methode benutzt, für spätere Versuche habe ich das Voltameter Fig. 2, *B* konstruiert. Herr Dr. Nernst machte mir den Vorschlag, die durch den Strom gelöste Silbermenge für „Äquivalent"-Bestimmungen zu benutzen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche. Diese Idee hat mich veranlasst, das Voltameter *B* folgendermassen einzurichten.

Eine weite Bürette (80 ccm), die am unteren Ende mit einer der vorigen ähnlichen Anode und am oberen Ende mit einer aus Platindraht spiralförmig gebogenen Kathode ausgerüstet war, wurde zu drei Vierteln mit einer Zinknitratlösung von 5 Prozent gefüllt und darüber, bis zur Deckung der Kathode, verdünnte wässerige Salpetersäure von geringerem spezifischen Gewicht geschichtet. Beim Durchgang des Stromes durch dieses Voltameter löste sich unten Silber und oben ent-

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 948.

wich der Wasserstoff. Die gelöste Silbermenge konnte man titrieren und somit das „Äquivalent" bestimmen.[1]) Die Überführungsbestimmungen wurden mit Silberchromoxalat, $Ag_3Cr(C_2O_4)_3 + 6\,H_2O$, ausgeführt. Dasselbe wurde durch Fällen einer konzentrierten Lösung von Kaliumchromoxalat mit Silbernitrat dargestellt und durch Fällen mit Alkohol aus wässeriger Lösung gereinigt. Die Lösung des Salzes besitzt ähnliche chemische Eigenschaften wie das Kaliumchromoxalat, zerlegt sich aber langsam im zerstreuten Licht, schnell bei Gegenwart von Platinmohr.

Die Analysen, welche ich durch Titration auf Silber[2]) ausführte, ergaben folgende Zahlen:

I Die Konzentration, ausgedrückt in Äquivalent pro 1000 g Lösung, berechnet nach der Analyse auf Ag.

II Die Konzentration, berechnet aus der abgewogenen Salzmenge nach der Formel $Ag_3Cr(C_2O_4)_3 . 6\,H_2O$.

	I	II
1)	0·01990	0·01988
2)	0·02269	0·02290
3)	0·02438	0·02473
4)	0·02705	0·02740

Die Versuche wurden ausgeführt, indem man eine bestimmte Menge (ca. 90 g) von der betreffenden Salzlösung mit bestimmtem Titer in die Bürette A brachte, die Bürette B in der bereits beschriebenen Weise füllte und beide mit einer Säule von 16 Leclanché-Elementen in Verbindung setzte. Die Stromstärke wurde nach der von Nernst angegebenen Methode gemessen; die Elektrolyse dauerte je nach der Stromstärke drei bis fünf Stunden.

Den qualitativen Nachweis, dass Cr und Ag in dieser Salzlösung bei Elektrolyse in entgegengesetzter Richtung wandern, konnte man schon daraus liefern, dass eine starke Färbung an der Anode eintrat, während an der Kathode die Lösung sich so gut wie vollkommen entfärbte; was beweist, dass das Salz in Ag_3 und $Cr(C_2O_4)_3$ in wässerigen Lösungen elektrolytisch dissociiert ist.

Nach Beendigung der Elektrolyse liess man ca. 30 ccm, die untere Schicht, aus der Bürette ablaufen (Anode), wog und titrierte dieselbe;

---

[1]) Vergleiche mit einem Silbervoltameter haben ergeben:
Silbervoltameter: 0·2805 g
Titriervoltameter: 0·2788 g
} Silber.

[2]) Von meiner Rhodanammoniumlösung bestimmte ich den Titer auf die Weise, dass ich eine bestimmte Menge von Silberdraht (99·9% Ag) in Salpetersäure löste und nach Volkmanns Methode titrierte. Die Titration von Silberchromoxalat wurde in sehr starker Verdünnung mit $^1/_{50}$-Normal-Rhodanammonium ausgeführt.

dann wurde die mittlere Schicht abgenommen (ca. 20 ccm), ebenfalls bestimmt und schliesslich der Titer des Restes (Kathode) ermittelt.

Wenn die mittlere Schicht unverändert blieb, konnte der Versuch als gelungen angenommen werden und man titrierte die im Voltameter *B* gelöste Silbermenge. Somit waren die notwendigen Daten für die Berechnung der Überführungszahl gegeben. In folgenden Tabellen sind die Resultate der Vorversuche mit Silbernitratlösung und dann die der Versuche für Silberchromoxalat aufgeführt.

a ist wie früher die Konzentration, bestimmt durch Titration mit Silber.

Unter Anode steht die übergeführte Menge von NO_3 und $Cr(C_2O_4)_3$-Jonen in Grammäquivalenten, multipliziert mit 10^5, unter Kathode die von der Kathode weggeführte Menge derselben, auch mit 10^5 multipliziert.

Die Grössen der „Äquivalente", welche unter den korrespondierenden Bestimmungsmethoden stehen, sind auch in Grammäquivalenten mal 10^5 angeführt.

Unter Ag, NO_3 und $Cr(C_2O_4)_3$ stehen die Überführungszahlen, ausgedrückt in Prozenten.

			$AgNO_3$.				
t^0	a	Anode	Kathode	Voltameter	Nernst M	Ag	NO_3
15°	0·01891	20·84	—	39·25	39·7	46·9	53·1
			$Ag_3Cr(C_2O_4)_3 + 6H_2O$.				$Cr(C_2O_4)_3$
15°	0·02438	31·4	31·4	—	56·8	44·7	55·3
14·5°	0·02285	26·66	26·88	45·51	46·76	42	58
13·5°	0·01990	21·6	—	37·6	—	42·6	57·4

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich die maximale Leitfähigkeit für Silberchromoxalat $(18°) = \frac{118{\cdot}6}{10^7}$, gef. $\frac{116}{10^7}$; für Kaliumchromoxalat ber. $\frac{128}{10^7}$, gef. $\frac{122}{10^7}$. (Die Wanderungsgeschwindigkeit für Silber bei 18° ist $\frac{51}{10^7}$, die Überführungszahl des Silbers in Silberchromoxalat $= 43\,\%$.) Die beiden berechneten maximalen Leitfähigkeiten unterscheiden sich von den gefundenen um Grössen, welche innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bleiben. Damit ist der quantitative Beweis für die Unzerlegbarkeit dieser komplexen Salze gegeben.

Von den physikalischen Eigenschaften zur Erkennung des Zustandes der Doppelsalze in Lösungen habe ich das Studium der Gefrierpunktserniedrigung gewählt. Die Leichtigkeit der Bestimmung und die Einfachheit der Gesetze dieser Eigenschaft haben mich dazu veranlasst.

Die Gesetze sind: 1) Das Summationsgesetz und 2) die Konstante der molekularen Erniedrigung, welche für die Elektrolyte von Arrhenius nachgewiesen wurde, indem er annahm, dass dieselben durch „elektrolytische" Dissociation in ihre Jonen zerfallen.

Ich habe folgende Bestimmungen mit dem von Herrn Dr. Beckmann mir freundlichst überlassenen Apparate ausgeführt. In den Tabellen bedeutet:

a den Gehalt von wasserhaltigem Salz in 100 g Wasser,

a den Gehalt von wasserfreiem Salz in 100 g Wasser,

β den Gehalt von wasserfreiem Salz ausgedrückt in Grammmolekeln in 1000 g Wasser.

Ern. gef. die gefundene Gefrierpunktserniedrigung in Graden Celsius,

i beob. das aus den Beobachtungen berechnete Verhältnis zwischen der gefundenen und der theoretischen Erniedrigung i; als normale Molekularerniedrigung war 1·89 angenommen,

i berech. das für KCl aus der Leitfähigkeit berechnete i,

i ber. und Ern. ber. die für die Doppelsalze aus der Erniedrigung ihrer Bestandteile berechneten Werte. Die für die Berechnung angewandten Konzentrationen waren nach dem Satz von Bouty als molekulare Konzentrationen berechnet; obwohl die Annahme von Bouty, dass Lösungen von äquivalenter Konzentration (im Sinne von Arrhenius) isohydrisch seien, nicht völlig genau ist, liefert diese Rechnungsweise in den von mir untersuchten Fällen Grössen, die sich wenig von den nach dem Prinzip der isohydrischen Konzentrationen berechneten unterscheiden. Zur annähernden Berechnung der i von Sulfatdoppelsalzen habe ich folgende i für $(NH_4)_2SO_4$ benutzt. β hat dieselbe Bedeutung wie früher.

β	i (gefunden)	i berechnet
0·63	1·90	1·88
0·60		1·91
0·50		1·96
0·40		2·01
0·30		2·05
0·20		2·16
0·10		2·39

Die Werte von i für Ammoniumsulfat waren nach meinen Bestimmungen für $K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ und denen von Arrhenius für K_2SO_4 berechnet. Ich habe die mittleren Werte 1) der Unterschiede der i-Grössen im Gemisch von $(NH_4)SO_4 + K_2SO_4$ und K_2SO_4, und 2) für K_2SO_4 genommen. Die Grössen 1) und 2) unterscheiden sich, wie das theoretisch zu erwarten ist, nicht wesentlich.

a	α	β	Ern.	i gef.	i ber.
		KCl (74·6).			
	14·83	1·989	6·46	1·71	1·72
	7·20	0·965	3·17	1·73	1·76
	3·55	0·476	1·605	1·78	1·79
	1·763	0·2362	0·824	1·83	1·84
		$BaCl_2 + 2H_2O$ (244).			
24·95	20·51	0·986	5·10	2·73	
12·06	10·10	0·4854	2·35	2·58	
5·932	5·018	0·241	1·16	2·55	
2·942	2·498	0·1201	0·59	2·60	

α	β	Ern.	i gef.
	$CdCl_2$ (183).		
8·724	0·4767	1·55	1·72
4·323	0·2357	0·842	1·90
2·157	0·1176	0·46	2·07
	$MgCl_2$ (94·9).		
4·786	0·500	2·795	2·96
2·382	0·251	1·265	2·65
1·181	0·1245	0·628	2·66

$BaCl_2 + 2KCl$.

αKCl	$\alpha BaCl$	$\beta 2KCl$	$\beta BaCl_2$	Ern.	Ber. Ern.
3·756	6·134	0·2517	0·2514	2·80	2·83
1·858	3·035	0·1245	0·1244	1·406	1·43
0·9196	1·502	0·06163	0·06155	0·71	0·73
0·4561	0·745	0·03057	0·03053	0·35	0·37

$MgCl_2 + K_2Cl_2$.

αK_2Cl_2	$\alpha MgCl_2$	βK_2Cl_2	$\beta MgCl_2$	Ern.	Ber. Ern.
7·621	4·786	0·5108	0·5043	6·4	—
3·773	2·37	0·2525	0·2497	3·04	3·06
1·854	1·162	0·1243	0·1225	1·485	1·46
0·9221	0·5784	0·06181	0·06094	0·72	0·74

$CdCl_2 + K_2Cl_2$.

αK_2Cl_2	$\alpha CdCl_2$	βK_2Cl_2	$\beta CdCl_2$	Ern.	Ber. Ern.
6·789	8·724	0·4556	0·4767	3·759	4·30
3·316	4·262	0·2222	0·2329	2·092	2·204
1·639	2·106	0·1099	0·1151	1·127	1·155

a	α	β	Ern.	i beob.	i ber.
		$(NH_4)_2SO_4$ (132).			
	8·322	0·6305	2·265	1·90	
		$Fe(SO_4) + 7H_2O$ (278).			
10·58	5·63	0·3704	0·725	1·036	
5·3	2·83	0·1862	0·415	1·18	
2·7	1·458	0·0960	0·23	1·268	
1·8	0·977	0·0643	0·15	1·24	

a	α	β	Ern.	i beob.	i ber.
		$K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ (306).			
	9·591	0·3134	2·275	3·84	
	4·795	0·1567	1·217	4·09	
	2·373	0·07755	0·648	4·42	
	1·184	0·03879	0·355	4·86	
		$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 + 6H_2O$ (360).			
12·60	8·497	0·3372	1·836	2·88	2·94
6·302	4·329	0·1718	1·026	3·16	3·15

a	a	β	Ern.	i beob.	i ber.
3·968	2·746	0·109	0·687	3·34	3·31
2·198	1·53	0·06068	0·387	3·38(?)	3·61
		$(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 + 6H_2O$ (401·5).			
8·04	5·75	0·196	1·092	2·95	3·03
4·02	2·909	0·0991	0·61	3·26	3·26
1·77	1·288	0·04388	0·307	3·70	3·70
		$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 + 6H_2O$ (392).			
10·124	7·136	0·2513	1·375	2·895	—
5·133	3·667	0·1291	0·792	3·238	3·22
2·498	1·798	0·0633	0·44	3·68	3·56
1·18	0·852	0·02997	0·23	4·06	—
		$(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (428).			
12·103	10·417	0·2785	1·40	2·66	
8·195	7·086	0·1895	0·98	2·74	
4·185	3·638	0·09726	0·55	2·99	
2·058	1·793	0·04794	0·30	3·311	
		$K_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (487).			
16·05	13·98	0·3228	1·296	2·124	
8·133	7·145	0·165	0·785	2·52	
4·45	3·925	0·0906	0·48	2·80	
2·204	1·949	0·0450	0·26	3·06	
2·02	1·788	0·0413	0·243	3·11	

a	a	β	Ern.	i beob.
		$K_2Ni(CN)_4 + H_2O$ (259).		
12·5		0·4788	2·112	2·33
6·197	5·744	0·2885	1·131	2·51
3·111	2·944	0·120	0·58	2·56
1·58	1·47	0·061	0·309	2·69
		$K_3Fe(CN)_6$ (329).		
16·52		0·5021	2·235	2·44
8·32		0·2529	1·26	2·64
4·142		0·1259	0·647	2·72
2·065		0·06277	0·35	2·89
		$K_3Co(CN)_6$ (332).		
16·61		0·5003	2·345	2·48
8·285		0·2495	1·255	2·66
4·069		0·1226	0·685	2·88
2·008		0·06048	0·3485	3·05
		$MgPt(CN)_4 + 7H_2O$.		
11·402	7·95	0·246	0·857	1·643
5·67	4·016	0·1243	0·44	1·874
2·85	2·043	0·0632	0·225	1·88
1·40	1·003	0·03104	0·12	2·05

Aus diesen Tabellen ist ersichtlich, dass die komplexen Salze auch dem Dissociationsgesetze von Arrhenius folgen, indem keines von ihnen sicher grössere i giebt, als der Zahl von Jonen entspricht. Die Abweichung bei Magnesiumplatincyanür, $i = 2·05$, ist den Versuchsfehlern zuzuschreiben; denn bei solch kleinen Erniedrigungen, wie 0·12°, können die Fehler bis 5% ansteigen. Für Doppelsalze, als komplexe Molekeln gedacht, erhält man viel grössere Werte für i, was vollkommen mit der Thatsache übereinstimmt, dass die Doppelsalze in Lösungen zerlegt sind.

Nachdem die Gesetze, welche in Salzlösungen herrschen, durch experimentelle und theoretische Untersuchungen einigermassen gefunden sind, ist es möglich, die Gesetzmässigkeiten in Doppelsalzlösungen zu untersuchen. Dazu können uns zwei Prinzipien dienen:

1) das isohydrische Prinzip von Arrhenius,

2) das Massenwirkungsprinzip.

Mit Hilfe dieser Prinzipien wäre es möglich, aus den physikalischen Eigenschaften der Doppelsalzlösungen und der Salzlösungen, aus welchen Doppelsalzlösungen entstehen, die Zahl von komplexen Molekeln zu be-

rechnen, wenn die Thatsachen so einfach wären, dass beim Zusammengiessen zweier Lösungen verschiedener Salze ein Teil der früher freien Molekeln zu komplexen Molekeln sich vereinigten. In Wirklichkeit muss, was bis jetzt von den Autoren gar nicht in Betracht gezogen war, wenn die Molekeln die Eigenschaft haben, mit allen fremden Molekeln komplexe Molekeln zu bilden, der Schluss gezogen werden, dass solche Stoffe aus ihren eigenen Molekeln Komplexe bilden können; somit haben wir es beim Zusammengiessen zweier Lösungen von Salzen, welche fähig sind, miteinander Komplexe zu bilden, mit viel komplizierteren Erscheinungen zu thun, als bis jetzt angenommen wurde.

Um die Sache einigermassen klar zu machen, werde ich die mögliche Konstitution einfacherer komplexer Molekeln (Doppelmolekeln) in Betracht ziehen und damit die Erscheinungen in Doppelsalzlösungen zu erklären versuchen.

I. Nicht elektrolytisch dissociierte Doppelmolekeln leiten den Strom nicht, nehmen als solche nicht teil an der Umsetzung mit anderen Molekeln und können somit nicht durch Umsetzung zur Bildung von Doppelmolekeln mit anderen Salzen dienen.

II. Komplexe Molekeln können in Lösung dissociiert sein, nach einer Weise, die ich die Hittorfsche nennen möchte, da man sie nur aus den Hittorfschen experimentellen Untersuchungen[1]) finden konnte. Bedeutet M ein metallisches Jon (Kation), R ein Anion, so sind die komplexen Molekeln folgendermassen konstituiert:

$$M \mid M(R)_2,$$

wo der Strich die Stelle der elektrolytischen Dissociation andeutet. Um die Notwendigkeit dieser Konstitution zu erkennen, braucht man nur die Hittorfschen Tabellen nachzusehen: Für $CdCl_2$, $ZnCl_2$, CdJ_2 beobachtet Hittorf bei der Elektrolyse negative Überführungen, welche in verdünnten Lösungen verschwinden, was nur dadurch zu erklären ist, dass in konzentrierten Lösungen in erwähnter Weise konstituierte Molekeln sich befinden, welche, wenn das Jon $M(R)_2$ schneller wandert als M, die negative Überführung verursachen, d. h. man findet bei der Untersuchung, dass das M mit dem R in derselben Richtung wandert. In verdünnten Lösungen zerfallen die komplexen Jonen in einfache und man bekommt normale Überführungserscheinungen. Aus Hittorfs Untersuchungen[2]) entnehme ich zur Klarlegung dieser Erscheinung folgende Zahlen.

[1]) Pogg. Ann. **89, 98, 103, 106.** [2]) Pogg. Ann. **106,** 337, 513.

Konzent.	Mg	Cl_2	Zn	Cl_2	Cd	Cl_2
4·30					— 0·015	1·015
4·24	0·194	0·805				
2·72	0·222	0·778				
2·65			— 0·08	1·08		
2·98					0·127	0·873
0·949					0·256	0·744
0·474	0·294	0·706				
0·0435	0·322	0·678				
0·0285					0·292	
0·0245			0·300	0·700		

Die Konzentrationen sind in Grammmolekeln pro 1000 g Wasser ausgedrückt.

Bei den Sulfaten der Magnesiumgruppe tritt diese Erscheinung nicht so scharf hervor; in konzentrierten Lösungen findet man für die Überführung der Kationen M nichtsdestoweniger viel kleinere Werte als in verdünnten. Grotrian und Arrhenius nehmen an, dass die Sulfate und Haloide der Magnesiumgruppe Doppelmolekeln in Lösungen enthalten. Dass diese so konstituiert sind, wie ich dargelegt habe, folgt aus den Überführungszahlen.

Wenn einige komplexe Molekeln in Lösung so dissociiert sind, wie ich erwähnt habe, dann vereinigt sich beim Zusammenbringen dieser Lösung mit einer anderen Salzlösung das freie Jon $[M(R)_2]$ mit einem anderen Kation $[P]$ und sie bilden die Gruppe $PM(R)_2$, die komplexen Molekeln des entsprechenden Doppelsalzes. Nach gewöhnlicher Art kann man das als Doppelumsetzung schreiben, z. B. für Kadmiumchlorid und Kaliumchlorid

$$Cd \mid Cd(Cl)_4 + K_2Cl_2 = K_2CdCl_4 + CdCl_2.$$

Wie man aus der Gleichung erkennen kann, werden beim Zusammenbringen zweier Salzlösungen, z. B. MR und PR, von welchen eine, z. B. MR, Doppelmolekeln von der Konstitution $M \mid M(R)_2$ enthält, im Gemisch beider Salzlösungen merkliche Abweichungen des Gefrierpunkts vom berechneten Wert eintreten, wenn die nach der Gleichung gebildeten Molekeln $PR(M)_2$ weniger dissociiert sind, als $M \mid M(R)_2$. Dieser Fall tritt auf bei Kadmiumchlorid, wie aus meinen Tabellen folgt. Für Salze, welche weniger komplexe Molekeln enthalten und wo letztere weniger elektrolytisch dissociiert sind, wie das z. B. für Magnesiumchlorid und die Sulfate der Magnesiumgruppe zutrifft, sind in Mischungen mit anderen Salzen (in Doppelsalzlösungen) keine merklichen Abweichungen von den berechneten Gefrierpunktserniedrigungen beobachtet worden (s. vorige Tabelle).

Nach Hittorfs Daten[1]) für die Überführungen (s. S. 112) in den Lösungen einfacher Salze kann man voraussagen, dass die Beständigkeit der komplexen Molekeln in Doppelsalzlösungen für $CdCl_2$ grösser als für $MgCl_2$ ist, was in meinen Untersuchungen für $CdCl_2$ und $MgCl_2$ mit K_2Cl_2 sich bestätigt.

III. Eine noch sehr wenig untersuchte, wahrscheinlich aber auch existierende elektrolytische Dissociationsart von Doppelmolekeln ist

$$(M_2)R \mid R.$$

Für Salze, welche in Lösungen ähnlich konstituierte Molekeln bilden, muss mit der Verdünnung die Überführungszahl für das Anion zunehmen, was Hittorf für Silbernitrat und Natriumnitrat beobachtet hat. Solche komplexe Molekeln müssen auch an der Umsetzung mit anderen Molekeln teilnehmen.

Mit diesen Voraussetzungen sind die Erscheinungen bei der Bildung von komplexen Molekeln nur qualitativ zu erklären gesucht. Diese Voraussetzungen können auch zu quantitativen Untersuchungen Anlass geben. Nehmen wir z. B. an, dass m und p die Zahl der gewöhnlichen Molekeln bedeutet, die einerseits in den elektrolytisch nicht dissociierten komplexen Molekeln, anderseits in den nach Hittorfscher Weise dissociierten komplexen Molekeln vorhanden ist, n die Zahl nicht dissociierter gewöhnlicher Molekeln ist, so muss $1-m-n-p$ die Zahl einfacher elektrolytisch dissociierter Molekeln sein.

Ich werde hier einen von den einfachsten Fällen in Betracht ziehen, wo die Zahl der Äquivalente jeder einfachen Molekel gleich 2 und die Zahl der Jonen gleich 3 ist, wie für CdJ_2 und ähnliche.

Dann wird das aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete i gleich $\frac{m}{2}+n+p+3(1-m-n-p)$, da i gleich der relativen Zahl der Molekeln ist. Es ist also[2])

$$i_G = 3 - 2{\cdot}5\,m - 2\,n - 2\,p.$$

Wir nehmen der Einfachheit halber nur die Lösungen von einfachen Salzen in Betracht, z. B. Kadmiumjodid. Die Wanderungsgeschwindigkeit von Jonen, berechnet aus der äquivalenten Leitfähigkeit, sei für $\frac{1}{2}Cd = x$, $J = y$, $\frac{1}{2}Cd(J_4) = z$, dann wird die Grösse der Leitfähigkeit dieser Lösung gleich $(x+z)p+(x+y)2\,.(1-m-n-p)$ und die

[1]) Pogg. Ann. **106.**

[2]) Im folgenden bedeuten $\left\{\begin{array}{l} i_G \text{ den aus den Gefrierpunktserniedrigungen} \\ i_L \text{ den aus dem Leitungsvermögen} \end{array}\right\}$ berechneten Koeffizienten.

maximale Leitfähigkeit gleich $2(x+y)$. Aus diesen Grössen folgt der Dissociationsgrad

$$\alpha = \frac{(x+z)p + (x+y)2(1-m-n-p)}{2(x+y)}.$$

Wenn wir annehmen, dass z sich nicht besonders von y unterscheidet und in unsere Gleichung $z=y$ setzen, so ist

$$\alpha = 1 - m - n - \frac{p}{2},$$

somit i für die Leitfähigkeit ($i = 1 + \alpha(k-1)$) nach Arrhenius

$$i_L = 3 - 2m - 2n - p$$

und

$$i_L = i_G + 0{\cdot}5\,m + p.$$

Wenn unsere Annahme zutreffend ist, dann muss das i aus der Leitfähigkeit grösser sein, als das i aus der Gefrierpunktserniedrigung bei Salzlösungen, welche ähnliche Doppelmolekeln besitzen, was sich für CdJ_2 [1]) bestätigt. Dasselbe kann man für die Sulfate der Magnesiumgruppe, welche 2 Jonen und 2 Äquivalente enthalten, beweisen; es ist nämlich für diese

$$i_L = i_G + 0{\cdot}5\,m + 0{\cdot}5\,p.$$

Das bestätigt sich in den Untersuchungen von Arrhenius [1]) für $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$, wo die aus den Gefrierpunktserniedrigungen gefundenen i kleiner sind, als die aus der Leitfähigkeit berechneten. Aus analogen Betrachtungen ist leicht ersichtlich, dass auch, wenn in Doppelsalzlösungen sich komplexe Molekeln (Doppelmolekel) befinden, die berechneten i_L grösser sein müssen als i_G. Ich habe z. B. aus Kleins [2]) Beobachtungen für $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4$ (molekulare Konzentration $= 0{\cdot}25$) i_L gleich 3·20 berechnet, gefunden 2·9 (vorletzte Tabelle); für $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4$ (Konzentration $= 0{\cdot}5$) i_L gleich 3·07 berechnet, gefunden für die Konzentration 0·337 gleich 2·88 (s. vorletzte Tabelle), extrapoliert für die Konzentration 0·5 gleich 2·74. Zur Berechnung des i_L habe ich die Formel $i_L = b + \alpha(k-b)$ benutzt, wo b die Zahl der einfachen Molekeln, k die Zahl der Jonen in der Doppelmolekel und α den Dissociationsgrad (im Arrheniusschen Sinne) bedeuten. Letzterer (α) wurde nach dem Prinzip der isohydrischen Lösungen berechnet, indem ich die maximalen Leitfähigkeiten einfacher Salze in isohydrischen Verhältnissen zur Berechnung von α benutzte. Für die erwähnten Salze, wo $b=2$ und $k=5$ ist, ergab sich α für das Ferrosalz gleich $\frac{2(96{\cdot}96)}{3(127)+107} = 0{\cdot}40$; für das Magnesiumsalz war

[1]) Diese Zeitschr. 2, 496, 497. 1888. [2]) l. c.

α gleich $\frac{2(86{\cdot}54)}{3(127)+106} = 0{\cdot}355$, wo 127, 107, 106 die maximalen Leitfähigkeiten für $(NH_4)_2SO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$ sind; $\frac{3(127)-107}{2}$, $\frac{3(127)+106}{2}$ sind die maximalen Leitfähigkeiten der den isohydrischen Verhältnissen entsprechenden Gemische von $(NH_4)_2SO_4$ mit $FeSO_4$ und mit $MgSO_4$, da in Konzentrationen von 0·25 und 0·5 dieser Doppelsalze Ammoniumsulfat fast dreimal mehr dissociiert ist, als *Fe*- und *Mg*-Salz; 96·96 und 86·54 sind die von Klein gefundenen Leitfähigkeiten. Alle Leitfähigkeiten sind mit 10^7 multipliziert; bei der Division eliminiert sich 10^7.

Die oben auseinandergesetzten Betrachtungen wären auf alle Salzlösungen anzuwenden, wenn die i-Grössen nicht durch andere Eigenschaften der Lösungen beeinflusst würden. In manchen Fällen ist das i aus der Erniedrigung grösser, als das aus der Leitfähigkeit, z. B. für $MgCl_2$ und $CdCl_2$. Dafür hat man bis jetzt noch keine Erklärung gefunden. Nach meiner Meinung muss man die spezifische Anziehung von Wasser- und Salzmolekeln im Sinne der Vorstellungen von van der Waals annehmen, und somit muss die van't Hoffsche Gleichung $pv = i.RT$ für einigermassen konzentrierte Lösungen abgeändert werden in $pv = (\varphi + i)RT$, wo φRT den Unterschied der spezifischen Anziehungen des Wassers gegen die gelösten Molekeln und gegen seine eigenen darstellt; es kann $\varphi . RT$ entweder Null, oder eine positive oder eine negative Grösse werden. Letztere Grösse ist nur bei Gefrierpunktserniedrigungen, Dampfdruckserniedrigungen und Bestimmungen des osmotischen Drucks zu beobachten, kommt dagegen bei Bestimmungen des Leitungsvermögens, wo die Jonen immer innerhalb des Wassers bleiben, nicht in Betracht.

Spezifische Anziehungen in Salzlösungen.

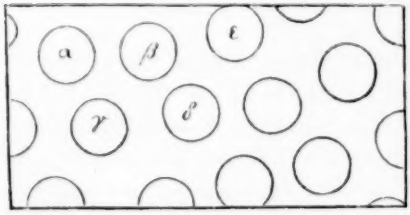
Wir haben oben die Notwendigkeit der Annahme spezifischer Anziehungen des gelösten Körpers zum Lösungsmittel in van der Waals Sinne angedeutet.

Die Existenz dieser spezifischen Anziehung wurde bereits früher von Bredig[1]) ausgesprochen. Für das Auftreten derselben in Lösungen kann man durch Diskussion vieler Erscheinungen den Beweis liefern. In folgendem werde ich zeigen, wie die spezifischen Anziehungen sich in den Werten von i (dem isotonischen Koeffizienten) geltend machen.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 444.

Wenn die spezifischen Anziehungen (Π), gemessen in kalorischen Arbeitsgrössen, welche zum Überwinden derselben angewandt werden müssen, zwischen den Wasser- und gelösten Salzmolekeln grösser oder kleiner als zwischen den Wassermolekeln unter sich (W) sind, dann muss die Wirkung des gelösten Stoffes, wie alle molekularen Kräfte, eine bestimmte, von diesem Unterschiede abhängige Wirkungssphäre haben. Somit stellt sich das Bild einer Lösung wie Fig. 3 dar, wo die Kreise die Wirkungssphären dieser spezifischen Anziehungen andeuten.

Fig. 3.



α, β, γ, δ, ε und $s.w$ sind die Punkte, wo sich die Salzmolekel befinden.

Wenn $\Pi = W$ ist, dann müssen diese Wirkungssphären verschwinden. Für solche Fälle muss die van't Hoffsche Gleichung $pv = i_G RT$ für alle Konzentrationen gelten, wo p den osmotischen Druck bedeutet, und somit muss das i_G aus den Gefrierpunktserniedrigungen für alle Konzentrationen dem i_L aus dem Leitungsvermögen (wenn keine Bildung von Doppelmolekeln stattfindet) vollkommen gleich werden, was sich einigermassen für KCl bestätigt.

Ähnlich dem oben erwähnten Falle, wo $\Pi = W$ ist, verhalten sich die verdünnten Salzlösungen. Wir werden nur den Fall diskutieren, wo $\Pi > W$ ist, was wahrscheinlich bei allen Salzlösungen zutrifft. Beim Gefrieren solcher scheidet sich zuerst Eis aus den Teilen der Lösung aus, in welchen die kleinste Arbeit dazu nötig ist, das heisst, das Gefrieren des Wassers erfolgt aus den Teilen, welche ausserhalb der Wirkungssphären der gelösten Salzmolekeln stehen. Die relativen Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen (für verdünnte und konzentrierte Salzlösungen) sind unabhängig von den spezifischen Anziehungen zu Wasser, weil die Ionen stets in Berührung mit demselben bleiben, wie in konzentrierten so auch in verdünnten Lösungen. Offenbar muss auch für diesen Fall (in verdünnten Salzlösungen, für welche $\Pi > W$ ist), die Voraussetzung von Arrhenius gelten, dass das aus van't Hoffs Gleichung $pv = i_G RT$ berechnete i_G dem aus dem Leitungsvermögen berechneten i_L gleich ist. Das heisst, in van't Hoffs Gleichung $pv = i_G RT$ ist bei verdünnten Lösungen p nur, wie bisher üblich, als osmotischer Druck zu betrachten. Dagegen ist, wie folgende Darlegung zeigen wird, in konzentrierteren Lösungen p dieser Gleichung nicht allein dem osmotischen Drucke gleich zu setzen.

Wenn wir nämlich eine verdünnte Salzlösung konzentrieren, dann treten die Wirkungssphären der Salzmolekeln immer näher aneinander, bis sie sich schliesslich schneiden (Fig. 4 A).

Um jetzt den Teil des Wassers zu ermitteln, für dessen Ausfrieren die kleinste Arbeit nötig ist, halbieren wir die Verbindungslinien der Wirkungszentren (Fig. 4 B $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\alpha$), umschreiben mit den so er-

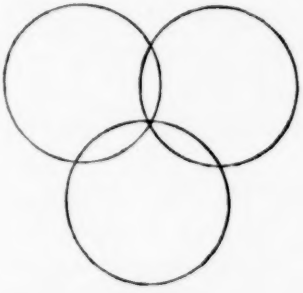


Fig. 4 A.

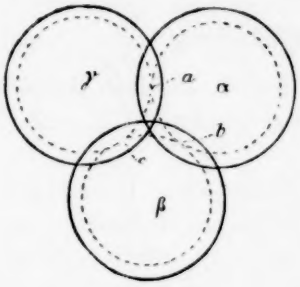


Fig. 4 B.

haltenen Hälften βb, bα, γa..., als Radien Kreise um die zugehörigen Zentren, α, β, γ.., und erhalten so ein Feld abc, welches unter dem geringsten Einflusse der spezifischen Anziehungen der den Zentren α, β, γ angehörigen Salzmolekeln steht, und aus welchem das Wasser bei Temperaturerniedrigung zuerst ausfriert. Die hierzu notwendige Arbeit, welche die spezifischen Anziehungen im Felde abc überwinden muss, ist beim Ausfrieren eines Volums Wasser (V), in welchem eine Grammmolekel (undissociiert gedacht) gelöst ist, gleich $p_1 V$ (wenn wir eine solche Menge Lösung nehmen, dass die Konzentration letzterer vor und nach dem Ausfrieren als unverändert angenommen werden kann), wo p_1 der Druck ist, welchen die spezifischen Anziehungen auf das Feld abc ausüben. $p_1 V$ kann man mit kalorischen Arbeitseinheiten (RT) messen, und gleich $f \cdot RT$ setzen, wo f einen beliebigen Koeffizienten bedeutet. Somit ist

$$p_1 V = f \cdot RT. \qquad (A)$$

Wenn im Felde abc (wie überhaupt in der ganzen Lösung) der osmotische Druck gleich p ist, dann ist ausser der obigen Arbeit noch eine solche zum Überwinden dieses Druckes beim Ausfrieren des Wasservolums V nötig und diese ist

$$pV = i_L RT, \qquad (B)$$

wo i_L die relative Zahl der Molekeln bedeutet, welche wir aus dem

Leitungsvermögen berechnen nach Arrhenius Gleichung[1]) $i = 1 + \alpha(k-1)$. Die ganze Arbeit können wir also durch Summieren der Gleichungen *(A)* und *(B)* bekommen

$$(p + p_1)\,V = (i_L + f)\,RT, \qquad (C)$$

wo $p_1 + p$ den beim Ausfrieren des Wassers aus dem Felde *abc* zu überwindenden Gesamtdruck (P) darstellt. Somit ist

$$PV = (i_L + f)\,RT. \qquad (C_1)$$

Andererseits haben wir für den Vorgang des Ausfrierens van't Hoffs Gleichung

$$PV = i_G \cdot RT, \qquad (D)$$

wo P und V dieselben Grössen wie früher sind.

Aus Gleichung (C_1) und (D) folgt unmittelbar

$$i_G = i_L + f. \qquad (F)$$

Ich will besonders hervorheben, dass der Wert von i_L, welchen ich in der Gleichung (D) benutze, aus der Leitfähigkeit abgeleitet werden muss, weil die relativen Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten in verdünnten und konzentrierten Salzlösungen als unabhängig von den spezifischen Anziehungen zu betrachten sind, während dies nach obiger Anschauung bei konzentrierten Lösungen für den Wert von i_G nicht anzunehmen ist.

Durch Einsetzen des Wertes von f in Gleichung (A) erhalten wir Gleichung

$$p_1 V = (i_G - i_L)\,RT. \qquad (H)$$

In dieser ist nur der numerische Wert von p_1 unbekannt. Nun ist p_1 eine Funktion der obigen Wirkungsradien (ϱ); ferner sind die Radien eine Funktion von $H - W$.

H können wir durch den Wert ersetzen, welchen wir aus folgender Gleichung bekommen

$$L = H - M + O + D,$$

wo L die Lösungswärme, M die Arbeit, ausgedrückt in Kalorien, bedeutet, welche zur Überwindung der spezifischen Anziehung der Salzmolekeln im festen Zustande untereinander nötig ist.

O bezeichnet die osmotische Arbeit ebenfalls in Kalorien.

D bezeichnet elektrolytische Dissociationswärme. Somit ist

$$H = L + M - O - D$$

und

$$\varrho = F(L + M - O - D - W)$$

also auch

$$p_1 = F_1(L + M - O - D - W)$$

und deshalb auch:

$$i_G - i_L = \frac{V \cdot F_1(L + M - O - D - W)}{RT}$$

[1]) Diese Zeitschr. 1, 631.

I. Gruppe.

α	KCl $L=-43{\cdot}0$ $D=2{\cdot}5$			NH_4Cl $L=-39{\cdot}5$ $D=(?)$			$NaCl$ $L=-15{\cdot}9$ $D=1{\cdot}4$			$LiCl$ $L=+84{\cdot}0$ $D=2{\cdot}1$		
	i_G	i_L	i_G-i_L	i_G	i_L	i_G-i_L	i_G	i_L	i_G-i_L	i_G	i_L	i_G-i_L
0·462	—	—	—	—	—	—	1·85 (*A*)	1·76	+ 0·09	2·00 (*A*)	1·70	+ 0·30
0·5	1·78 (*K*)	1·79	− 0·01	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1·0	1·73 (*K*)	1·75	− 0·02	1·84 (*C*)	1·75	+ 0·09	1·81 (*C*)	1·68	+ 0·13	—	—	—
2·0	1·71 (*K*)	1·71	0·00	1·88 (*C*)	1·73	+ 0·15	1·93 (*C*)	1·59	+ 0·44	—	—	—
3·0	—	—	—	1·93 (*C*)	1·69	+ 0·24	2·03 (*C*)	1·52	+ 0·51	—	—	—
4·0	—	—	—	1·96 (*C*)	1·66	+ 0·30	2·21 (*C*)	1·46	+ 0·75	—	—	—

II. Gruppe.

	KNO_3 $L=-85{\cdot}0$ $D=4{\cdot}7$			NH_4NO_3 $L=-62{\cdot}5$			$NaNO_3$ $L=-48{\cdot}5$		
1·0	1·42 (*R*)	1·61	− 0·19	1·66 (*C*)	1·69	− 0·03	1·63 (*R*)	1·63	0·00
2·0				1·53 (*C*)	1·63	− 0·10	1·54 (*C*)	1·52	0·02
3·0				1·41 (*C*)	1·59	− 0·18	1·48 (*C*)	1·37	0·11
4·0				1·31 (*C*)	1·56	− 0·25	1·45 (*C*)	1·34	0·11

III. Gruppe.

	$BaCl_2$ $L=+18{\cdot}5$ $D=3{\cdot}0$			$SrCl_2$ $L=+110.$			$CaCl_2$ $L=174.$		
0·50	2·58 (*K*)	2·16	+ 0·42	2·75 (*C*)	2·12	+ 0·63	(?) 2·69 (*D*)	2·10	+ 0·59 (?)
1·00	2·73 (*K*)	2·00	+ 0·73	3·08 (*C*)	1·95	+ 1·13	3·18 (*D*)	1·95	+ 1·23

Für gleiche mol. Konzentrationen analoger Salze sind die Grössen V, W, O, RT vollkommen gleich. Ferner scheint die Annahme berechtigt zu sein, dass für analoge Salze M nahezu gleich sei und Unterschiede zwischen den Grössen von D im Vergleich mit den Grössen von L bei den in den Tabellen (S. 119) zitierten Fällen vernachlässigt werden können. Nach dem Besprochenen können wir also annehmen, dass für analoge Salze, wenn die übrigen Grössen als konstant zu betrachten sind, $i_G + i_L$ eine Funktion der Lösungswärme sind:

$$i_G - i_L = F_{'''}(L).$$

Die Form dieser Funktion zu bestimmen, ist eine Aufgabe, welche von mir hier nicht gelöst werden soll. Aus der Fig. 4 ist nun leicht ersichtlich, dass der Radius ϱ mit den Differenzen $H - W$ wächst und dass ferner für dieselbe molekulare Konzentration verschiedener Salze mit dem Radius ϱ auch p_1 wächst. Daraus geht also hervor, dass die Funktion $F_{'''}(L)$ mit wachsenden $i_G - i_L$ zunehmen muss. Dies zeigt die Tabelle auf S. 119, in welcher

α die Zahl von Molekeln in 1000 g Wasser,

L die entwickelte Lösungswärme (Mittelwert nach Thomsen und Berthelot in 100 g Kalorien)

D die entwickelte Dissociationswärme nach Arrhenius[1]) (in 100 g Kalorien),

i_G den aus den Gefrierpunktsbestimmungen von de Coppet[2]) (C), Rüdorff[2]) (R), Depretz[2]) (D), Arrhenius[3]) (A) und mir (K) berechneten Koeffizienten,

i_L den aus den Daten von Kohlrausch nach Arrhenius Formel[4]) $i_L = 1 + \alpha(k - 1)$ berechneten Koeffizienten bedeuten.

In der Tabelle sind analoge Salze zu Gruppen zusammengestellt. Man sieht, dass mit steigender Wärmetönung im positiven Sinne auch die Differenzen $i_G - i_L$ in einem Sinne wachsen.

So ist z. B. für $LiCl$ die entwickelte Lösungswärme ($84{\cdot}0\,K$) grösser als die für $NaCl$, ($-15{\cdot}9\,K$). Ebenso ist für $LiCl$ $i_G - i_L$ (Konzentration $0{\cdot}462$) $+ 0{\cdot}30$, also grösser als für dieselbe Konzentration von $NaCl$, $+ 0{\cdot}09$, was für alle untersuchte Konzentrationen von $NaCl$ und $LiCl$ gilt.[5]) Dasselbe zeigen auch die Salze in den Gruppen I, II, III, indem in der zweiten Gruppe $i_G - i_L$ aus negativen in positive Werte

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 96. [2]) Aus den Arbeiten von de Coppet, wo Rüdorffs und Despretz' Daten citiert sind. Ann. de Chimie et de Phys. (4) **23**, 366; **25**, 502; **26**, 539. [3]) Diese Zeitschr. **2**, 490. [4]) Diese Zeitschr. **1**, 631. [5]) Arrhenius, diese Zeitschr. **2**, 496.

übergehen. Für andere Salze fehlen zur Zeit noch die zu dieser Rechnung erforderlichen Daten.

Durch die Ergebnisse obiger Tabelle scheint die oben gemachte Annahme spezifischer Anziehungen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel unterstützt zu sein.

Aus den oben mitgeteilten Untersuchungen folgt:

I) Dass die von Prof. Ostwald aufgestellte Unterscheidung von komplexen Salzen und Doppelsalzen durch die Thatsachen völlig bestätigt wird.

II) Die Untersuchungen der Gefrierpunktserniedrigungen haben ergeben, dass die Klasse der komplexen Salze dem Gesetz von Arrhenius über den Koeffizienten i folgt, die Klasse der Doppelsalze dagegen grössere Werte für i ergiebt, was der Annahme, dass sie in den Lösungen in die beiden Salze teilweise zerfallen, vollkommen entspricht.

III) Wenn ein einfaches Salz die Fähigkeit hat in Lösungen schon für sich Doppelmolekeln (von bestimmter Konstitution) zu bilden, so vermag es auch mit einem anderen Salze in Lösung Doppelmolekeln zu bilden.

IV) Aus den Unterschieden von i_L und i_G kann man erkennen, ob in Salzlösungen ein Teil der Molekeln sich zu Komplexen vereinigt, falls nicht der Einfluss der oben nachgewiesenen spezifischen Anziehungen die Regelmässigkeiten verwischt.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. Juni 1890.

Über die Isomerie der Metaphosphate.

Von

G. Tammann

in Dorpat.

Nachdem Liebig, Wöhler und Faraday die ersten isomeren Kohlenstoffverbindungen entdeckt und Berzelius die Isomerie in Polymerie und Metamerie unterscheiden gelehrt, ist die Metamerie, speziell der Kohlenstoffverbindungen, ein Lieblingsthema der Chemiker geworden. Unter den Kohlenstoffverbindungen hat man beide Arten der Isomerie häufig gefunden; unter den Verbindungen anderer Elemente sind zwar viele Isomerien bekannt, aber nie hat man entscheiden können, welcher Fall der Isomerie vorliegt. Der Umstand, dass diese isomeren Stoffe nicht vergasbar sind, hat bis jetzt die Erforschung der isomeren Nichtkohlenstoffverbindungen gehindert.

Die in jüngster Zeit von van't Hoff, M. Plank und besonders von Svante Arrhenius entwickelten Anschauungen über den Zustand der Stoffe in Lösungen ergaben unverhofft rasch den Methoden der Molekulargewichtsbestimmung eine sehr erweiterte Anwendung. Während früher die Bedingung für die Molekulargewichtsbestimmung in der Vergasbarkeit ohne Zersetzung bestand, ist dieselbe heute nur noch auf die Löslichkeit der Stoffe beschränkt. Die letzte Erweiterung der Methoden auf den festen Zustand steht noch aus. Nach ihrer Auffindung kann eigentlich erst die Lehre von der Metamerie in der anorganischen Chemie in Angriff genommen werden. Doch giebt es einige Fälle der Isomerie anorganischer Verbindungen, deren Bearbeitung jetzt schon auf Grundlage der Gasgesetze für Lösungen möglich ist. Unter diesen sind es besonders die Metaphosphate. Schon zweimal ist für diese Verbindungen die Entscheidung über die ihnen eigentümliche Isomerie versucht worden. Das eine Mal versuchte ich auf Grundlage der empirischen Gesetze über Dampfspannungen von Lösungen[1]) einen Beitrag zur Entscheidung der Frage zu liefern. Da zur Zeit jenes Versuches die heutige Theorie der Lösungen noch nicht existierte, so sind die damals

[1]) Tammann, Memoires de l'Acad. St. Petersb. VII, **35**, Nr. 9. 1887.

gezogenen Schlüsse nicht bindend. Das andere Mal haben Jawein und Tillot[1]) die Frage durch Gefrierpunktsbestimmungen zu erledigen gesucht. Doch haben die Autoren die Metaphosphate als Nichtelektrolyte behandelt und sind dadurch zu offenbar nicht einwurfsfreien Resultaten gelangt.

Die Gründe, welche man bis jetzt für die von Fleitmann und Henneberg[2]) gegebenen Formeln der Metaphosphate hat gelten lassen, haben in letzterer Zeit noch bedeutend an Beweiskraft verloren. Fleitmann suchte aus der Zusammensetzung der Doppelsalze die Formeln der Komponenten zu ergründen. Speziell die Formel $(MPO_3)_2$ der Dimetaphosphate ist auf Grund der Existenz von fünf verschiedenen Doppelsalzen aufgestellt. Allerdings werden die Formeln dieser Doppelsalze besonders einfach, wenn man dieselben als solche im Sinne Fleitmanns auffasst und z. B. die Formel des Kaliumnatriumdimetaphosphats $KNa(PO_3)_2$ schreibt. Aber schon Fleitmann fand unter den Doppelsalzen auch Abweichungen von seinem Typus. An Stelle eines Salzes der Formel $KO, AmO, 2PO_5$ fand er zwei von den Formeln $3KO, AmO, 4PO_5, 4HO$ und $2KO, 5AmO, 7PO_5$. Für die Formel der Trimetaphosphate führten Fleitmann und Henneberg ähnliche Gründe an. Es giebt ein Natriumbaryumtrimetaphosphat, dessen Zusammensetzung sich am einfachsten durch die Formel $2BaO, NaO, 3PO_5, 8HO$ bezeichnen lässt. Ausserdem ergaben sich für einige Hydrate der Trimetaphosphate Formeln, die eine ganze Zahl von Wassermolekülen enthalten, wenn man die fragliche Säure als Trimetaphosphorsäure betrachtet. So hat das Silbersalz die Zusammensetzung $AgO, PO_3 + \frac{2}{3}HO$, die bei 100° getrockneten Baryum- und Natriumsalze die Zusammensetzung $BaO, PO_5\ \frac{4}{3}HO$ und $NaO, PO_5 + \frac{1}{6}HO$.

Aus der Zusammensetzung der Doppelsalze könnte nur dann auf die Formel der Salze geschlossen werden, wenn beide den Wasserstoff vertretende Metallatome bei der Elektrolyse nach verschiedenen Polen wanderten, wenn z. B. im Kaliumnatriumdimetaphosphat die Jonen $\overset{+}{Na}$ und $K(PO_3)_2^-$ oder $\overset{+}{K}$ und $Na(PO_3)_2^-$ wären. Dieser Abweichung müsste auch in chemischer Beziehung eine Abweichung von den normalen Reaktionen der Jonen entsprechen. Solche kommen aber bei den Di- und Trimetaphosphaten nicht vor. Stellt man das Kaliumnatriumdimetaphosphat auf zwei verschiedenen Wegen dar, durch Reaktion der Lösung von

[1]) Jawein und Thillot, Berl. Ber. 1889. S. 654.

[2]) Fleitmann und Henneberg, Lieb. Ann. 65, 304. 1848; Fleitmann Pogg. Ann. 78, 233 und 338. 1849.

Chlorkalium auf die des Natriumdimetaphosphats, oder durch Fällung der Lösung des Kaliumdimetaphosphats durch Chlornatrium, so erhält man zwei gleich zusammengesetzte Salze. Das erste Präparat enthielt 17·8 Prozent Kalium, das zweite 17·9 Prozent Kalium, der Formel entsprechen 17·7 Prozent Kalium. Die Lösungen beider Präparate sind identisch, ihre molekularen Leitvermögen sind, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, gleich, und fast gleich der Summe der Leitvermögen von $Na_2(PO_3)_2$ und $K_2(PO_3)_2$.

	$KNa\ (PO_3)_2$ aus $Na_2\ (PO_3)_2 + KCl.$	$NaK(PO_3)_2$ aus $K_2\ (PO_3)_2 + NaCl.$
v	$\lambda\ 10^8$	$\lambda\ 10^8$
10	1161	1156
20	1321	1327
40	1489	1494
80	1648	1653
160	1835	1848
320	2003	2015

Es wird später an den Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen der Di- und Trimetaphosphate der quantitative Nachweis geführt werden, dass die in Frage kommenden Jonen wirklich die Metallatome einerseits und andererseits die Jonen $(PO_3)_2$ und $(PO_3)_3$ sind. Die Doppelsalze Fleitmanns sind daher als Molekularverbindungen zu betrachten und die Formel des Natriumkaliumdimetaphosphats wäre $Na_2(PO_3)_2, K_2(PO_3)_2$ zu schreiben. In Lösungen existiert keines der Fleitmannschen Doppelsalze. Dieselben sind zur Gruppe der Molekülverbindungen zu rechnen. Daher sind die von Fleitmann gegebenen Formeln der Di- und Trimetaphosphate in keiner Weise begründet.

I. Untersuchung der Di- und Trimetaphosphate.

1. Darstellung der Salze.

Die Dimetaphosphate des Natriums, Kaliums und Ammoniums werden durch doppelte Umsetzung der gelösten Alkalisulfide mit dem Kupferdimetaphosphat gewonnen. Zur Reinigung der Salze, besonders um dieselben von geringen Mengen der Pyrophosphate zu trennen, wurden sie zweimal mit Alkohol fraktioniert gefällt und nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Die so gereinigten Salze reagierten völlig neutral und enthalten keine Spur von Pyrophosphaten. Davon, dass die untersuchten Di- und Trimetaphosphate wirklich rein waren, habe ich mich noch auf anderem Wege überzeugt. Es ergab die mit Alkohol gefällte Fraktion und das in der Lösung verbleibende Salz dieselbe Leitfähigkeit.

Zur Identifizierung meiner Präparate mit denen von Fleitmann dienen folgende Analysen:

Kaliumdimetaphosphat berechnet 7·07 Prozent Wasser, gefunden 7·94 Prozent, Fleitmann 7·53 Prozent. Natriumdimetaphosphat berechnet 14·99 Prozent Wasser, gefunden 15·78 Prozent, Fleitmann 15·4 Prozent. Das Ammoniumdimetaphosphat krystallisiert wasserfrei. Mit wasserfreiem Natriumpyrophosphat geschmolzen verlor es 26·98 Prozent an Gewicht, während der Abgabe von Wasser und Ammoniak ein Verlust von 26·85 Prozent entspricht. Das Silberdimetaphosphat wurde durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Natriumdimetaphosphat gewonnen. Trotzdem die Lösung des Natriumdimetaphosphats in viel überschüssige Silberlösung gegossen wurde, so enthielt das Silberdimetaphosphat etwa 0·5 Prozent Natriumdimetaphosphat. Das lufttrockene, nitratfreie Salz enthielt 1·43 Prozent Wasser, und das geschmolzene 56·82 Prozent Silber, berechnet 57·70 Prozent Silber.

Das Natriumtrimetaphosphat wurde aus dem Natriumammoniumorthophosphat durch Erhitzen dieses, bis der Rückstand fast neutral reagierte, hergestellt. Lässt man den wässerigen Auszug der Schmelze krystallisieren, so erhält man nicht, wie Henneberg und Fleitmann angeben, das reine Natriumtrimetaphosphat, sondern sogar die bestausgebildetsten Krystalle enthalten noch etwa 1 Prozent des Natronsalzes einer anderen Metaphosphorsäure. Von diesem Salz ist das Trimetaphosphat durch fraktionierte Fällung mit Alkohol leicht zu trennen.

Zur Darstellung des Kaliumtrimetaphosphats wurde Baryumtrimetaphosphat mit Kaliumsulfat zersetzt und das Filtrat krystallisiert. Das Baryumsalz war frei von Natrium und Chloriden und enthielt 10·94 Proz. Wasser, berechnet 10·80 Prozent Wasser; Fleitmann und Henneberg fanden 10·88 Prozent Wasser. Das Kaliumtrimetaphosphat krystallisiert wasserfrei und enthielt 33·05 Prozent Kalium, berechnet 33·11 Prozent Kalium.

Das Silbertrimetaphosphat wurde in derselben Weise wie das Dimetaphosphat gewonnen. Es enthielt ein wenig Natriumsalz. Das lufttrockene Salz ergab 3·31 Prozent Wasser, berechnet 3·09 Prozent Wasser, Fleitmann und Henneberg fanden 3·17 Prozent Wasser, und das geschmolzene Salz ergab 57·24 Prozent Silber, berechnet 57·70 Prozent Silber.

Das neue Natriummetaphosphat, welches das Trimetaphosphat verunreinigt, konnte isoliert werden, wurde aber nicht näher untersucht. Folgende Angaben zeigen, dass das Salz mit dem Hexametaphosphat nicht übereinstimmt, sondern als Salz einer unbekannten Säure zu be-

trachten ist. Fügt man zu 50 g Natriumtrimetaphosphat wenig Chlorbaryum, so erhält man einen weissen, voluminösen Niederschlag des Barytsalzes, welcher leicht vollständig auszuwaschen ist. Das reine Barytsalz giebt nach einer Zersetzung mit Natriumsulfat eine Lösung, die zu einem dicken Syrup eingedampft, nicht krystallisiert. Vom Natriumhexametaphosphat unterscheidet sich dieses Salz durch seine Fällungen mit Metalllösungen in charakteristischer Weise. Mit Silbernitrat geben die Lösungen unseres Salzes einen flockigen, weissen Niederschlag, der sich im Überschuss des Natronsalzes nicht löst. Mit Chlorcalcium und Mangansulfat giebt das neue Salz flockige Niederschläge, die flockig bleiben und nicht wie die durch Hexametaphosphat erzeugten zu terpentinartigen Massen zusammenfliessen. Mit Nickel-, Kobalt- und Zinksulfat giebt es flockige Niederschläge, während diese Salze in den Lösungen des Hexametaphosphats keine Fällungen bewirken.

2. Das Leitvermögen der Di- und Trimetaphosphate.

Dasselbe wurde nach der Methode von Kohlrausch mittels Telephon und Messbrücke bestimmt. Die durch das Leitvermögen des Wassers (dieses schwankte um $2{\cdot}7 \times 10^{-10}$ Ohm) bedingte Korrektion wurde in der von Arrhenius[1]) angegebenen Weise angebracht. In folgenden Tabellen sind die molekularen Leitvermögen, $\lambda \times 10^8$, in Ohm, nicht auf das Molekular-, sondern auf das Äquivalentgewicht der Salze bezogen. Um richtigere Werte für das Maximum von λ ($\lambda\infty$) zu erhalten, wurde aus den letzten λ-Werten das Mittel genommen. Die Werte $\lambda\infty$ sind mit Hilfe der Temperaturkoeffizienten 210×10^{-4} auf 18° C. reduziert und mit den Werten von Kohlrausch[2]) für die analogen Chloride und Nitrate verglichen.

Bei vollständiger Dissociation gilt das Gesetz von F. Kohlrausch, nach welchem die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten beider Jonen gleich ist dem Maximum von λ ($\lambda\infty$). Da es gleichgültig ist, aus welcher Verbindung die Jonen stammen, so muss die Differenz von $\lambda\infty$ für KPO_3 minus $\lambda\infty$ für $NaPO_3$ gleich sein der Differenz von $\lambda\infty$ für KCl minus $\lambda\infty$ für $NaCl$.

Dimetaphosphate.	$\lambda\infty$		Chloride.	$\lambda\infty$		Trimetaphosphate.	$\lambda\infty$	
$NaPO_3$	1011	201	$NaCl$	1027	186	KPO_3	1181	217
KPO_3	1212		KCl	1213		$NaPO_3$	964	
NH_4PO_3	1212	0	NH_4Cl	1210	3	KPO_3	1181	106
KPO_3	1212	138	KNO_3	1213	136	$AgPO_3$	1075	
$AgPO_3$	1074		$AgNO_3$	1077				

[1]) Arrhenius, Bihang Svenska Vet.-Akad. Handl. **8**, Nr. 13. 1884.
[2]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 160. 1885.

		K	*Na*	*Ag*
Dimetaphosphate	$\lambda\infty$	1212	1011	1074
Trimetaphosphate	$\lambda\infty$	1181	964	1075
		31	47	−1

Es erweist sich, dass die Werte von $\lambda\infty$ dem Gesetze von Kohlrausch folgen; dadurch sind die Jonen unserer Salze bestimmt. Alle Metallatome in den Di- und Trimetaphosphaten sind Jonen.

Dimetaphosphate.

	$NaPO_3$		KPO_3		NH_4PO_3		$AgPO_3$	
v	$\lambda\,10^8;\ t=20{\cdot}0$		$\lambda\,10^8;\ t=19{\cdot}6$		$\lambda\,10^8;\ t=18{\cdot}0$		$\lambda\,10^8;\ t=18{\cdot}6$	
5	486		626		573			
10	559		705		651			
20	638		786		734			
40	724		815		817			
80	806		957		872			
160	888		1039		994			
320	956		1123		1064		887	
640	1025		1188		1151		998	
1280	1050		1228		1251		1062	
2560	1071		1286		1204		1098	
5120	1061	1056	1256	1255	1194	1212	1106	1088
10240	1037		1259		1200		1060	
20480			1218					

Trimetaphosphate.

v	$NaPO_3$ $\lambda\,10^8;\ t=19{\cdot}4$		KPO_3 $\lambda\,10^8;\ t=19{\cdot}4$		v	$AgPO_3$ $\lambda\,10^8;\ t=10{\cdot}6$	
3·33	538		702				
6·66	612		769		80	860	
13·33	674		838		160	942	
26·66	737		901		320	1000	
53·33	800		969		640	1043	
106·66	850		1019		1280	1079	
213·33	897		1087		2560	1097	
426·66	945		1135		5120	1096	1089
853·33	971		1149		10240	1074	
1706·66	992		1194				
3413·33	1002	1001	1223	1217			
6826·66	1000		1234				

3. Temperaturkoeffizienten.

Um zu erfahren, ob der Dissociationszustand der Metaposphate bei 0° ein wesentlich anderer ist als bei 19°, sind für einige Salze die Temperaturkoeffizienten des Leitvermögens bestimmt worden. In fol-

gender Tabelle sind die Leitvermögen, bezogen auf Äquivalente, für die Temperaturen 0° und 19·4° angegeben, und aus diesen ist der Temperaturkoeffizient $a_{9.7}$ aus der Gleichung $a_{9.7} = \frac{1}{19 \cdot 4}\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_{19.4}}\right)$ berechnet. Aus der geringen Änderung der Temperaturkoeffizienten bei Variation der Konzentration ersieht man, dass der Dissociationszustand sich wenig mit der Temperatur ändert.

Dimetaphosphate.

	$NaPO_3$				KPO_3		
v	$\lambda_{19\cdot4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9\cdot7}10^{-4}$	v	$\lambda_{19\cdot4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9\cdot7}10^{-4}$
1·66	374	217	217	1·25	505	310	199
3·33	445	259	216	2·5	561	343	200
6·66	515	300	215	5	626	381	201
13·33	584	341	214	10	697	419	205
26·66	659	385	215	20	769	468	201
53·33		431		40	855	519	202

	NH_4PO_3		
v	$\lambda_{19\cdot4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9\cdot7}10^{-4}$
1·25	479	297	181
1·5	539	327	202
5	602	363	205
10	671	402	207
20	750	451	205
40		499	

Trimetaphosphate.

	KPO_3				$NaPO_3$		
v	$\lambda_{19\cdot4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9\cdot7}10^{-4}$	v	$\lambda_{19\cdot4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9\cdot7}10^{-4}$
6·66	759	463	201	3·33	532	316	209
13·33	820	498	202	6·66	599	355	210
26·66	887	535	204	13·33	663	401	203
				26·66	727	431	210
				53·33	791	466	212
				106·66	853		

4. Gefrierpunktserniedrigungen.

Bei geeignetem Verfahren beträgt der Fehler der Gefrierpunktserniedrigungen, wie Arrhenius[1]) gezeigt hat, höchstens 0·005° C. Die folgenden Tabellen geben die Konzentrationen n_v, bezogen auf Äquivalente im Liter, die Gefrierpunktserniedrigungen $t_0 - t_1$, und die Quotienten $\frac{t_0 - t_1}{m_v}$, wo m_v die in 100 ccm Lösung enthaltene Grammzahl bedeutet.

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. 2, 492. 1888.

Dimetaphosphate.

$NaPO_3$			KPO_2			NH_4PO_3		
		$\frac{t_0-t_1}{m_v}$			$\frac{t_0-t_1}{m_v}$			$\frac{t_0-t_1}{m_v}$
m_v	t_0-t_1		m_v	t_0-t_1		m_v	t_0-t_1	
0·6	0·861	0·141	0·8	1·117	0·118	0·8	1·124	0·145
0·3	0·479	0·156	0·4	0·610	0·129	0·4	0·577	0·149
0·2	0·333	0·164	0·2	0·331	0·142	0·2	0·321	0·165
0·10	0·174	0·171	0·1	0·178	0·150	0·1	0·180	0·186
0·05	0·093	0·182	0·05	0·097	0·164	0·05	0·096	0·198
0·025	0·048	0·188	0·025	0·049	0·166			

Trimetaphosphate.

	$NaPO_3$	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$		KPO_3	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$
m_v	t_0-t_1		m_v	t_0-t_1	
0·3	0·577	0·188	0·6	1·081	0·152
0·15	0·303	0·198	0·3	0·586	0·165
0·075	0·154	0·201	0·15	0·309	0·174
0·0375	0·080	0·209	0·075	0·161	0·182
0·0187	0·044	0·230	0·0375	0·083	0·187
			0·0187	0·049	0·221

Nach Arrhenius[1]) herrscht zwischen den Aktivitätskoeffizienten (α) und den Gefrierpunktserniedrigungen $t_0 - t_1$ die Beziehung $\frac{t_0 - t \times M}{18 \cdot 9} = 1 + (K - 1)\alpha$, wo M das Molekulargewicht und K die Anzahl der Jonen bedeuten. Da oben gefunden wurde, dass alle Metallatome unserer Salze Jonen sind, so ist die Relation $K = r$ gegeben, M ist gleich r mal dem Äquivalentgewicht. Die Gleichung von Arrhenius wird für die Di- und Trimetaphosphate nur dann erfüllt, wenn man die bisher den Salzen erteilten Formeln vertauscht, die Formel der Dimetaphosphate $3M(PO_3)_3$ und die der Trimetaphosphate $2M(PO_3)_2$ schreibt. Die Übereinstimmung der aus den Gleichungen $i_r = \frac{t_0 - t_1 \times M}{18 \cdot 9}$ und $i_\lambda = 1 + (K - 1)\alpha$ (α der Aktivitätskoeffizient) berechneten Werte i_r und i_λ, die man in folgender Tabelle aus der mit $\frac{i_r}{i_\lambda}$ überschriebenen Kolonne ersieht, ist befriedigend.

Dimetaphosphate.

$NaPO_3$		$3\,Na(PO_3)_3$		
				$\frac{i_r}{i_\lambda}$
m_v	α	i_r	i_λ	
0·6	0·361	2·29	2·08	1·10
0·3	0·431	2·53	2·29	1·10
0·2	0·466	2·66	2·39	1·11
0·1	0·532	2·77	2·60	1·06
0·05	0·604	2·95	2·81	1·05
0·025	0·679	3·05	3·04	1·00

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. 1, 631. 1887.

gender Tabelle sind die Leitvermögen, bezogen auf Äquivalente, für die Temperaturen 0° und 19·4° angegeben, und aus diesen ist der Temperaturkoeffizient $a_{9.7}$ aus der Gleichung $a_{9.7} = \frac{1}{19 \cdot 4}\left(1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_{19.4}}\right)$ berechnet. Aus der geringen Änderung der Temperaturkoeffizienten bei Variation der Konzentration ersieht man, dass der Dissociationszustand sich wenig mit der Temperatur ändert.

Dimetaphosphate.

	$NaPO_3$				KPO_3		
v	$\lambda_{19.4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9.7}10^{-4}$	v	$\lambda_{19.4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9.7}10^{-4}$
1·66	374	217	217	1·25	505	310	199
3·33	445	259	216	2·5	561	343	200
6·66	515	300	215	5	626	381	201
13·33	584	341	214	10	697	419	205
26·66	659	385	215	20	769	468	201
53·33		431		40	855	519	202

	NH_4PO_3		
v	$\lambda_{19.4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9.7}10^{-4}$
1·25	479	297	181
1·5	539	327	202
5	602	363	205
10	671	402	207
20	750	451	205
40		499	

Trimetaphosphate.

	KPO_3				$NaPO_3$		
v	$\lambda_{19.4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9.7}10^{-4}$	v	$\lambda_{19.4}10^8$	$\lambda_0 10^8$	$a_{9.7}10^{-4}$
6·66	759	463	201	3·33	532	316	209
13·33	820	498	202	6·66	599	355	210
26·66	887	535	204	13·33	663	401	203
				26·66	727	431	210
				53·33	791	466	212
				106·66	853		

4. Gefrierpunktserniedrigungen.

Bei geeignetem Verfahren beträgt der Fehler der Gefrierpunktserniedrigungen, wie Arrhenius[1]) gezeigt hat, höchstens 0·005° C. Die folgenden Tabellen geben die Konzentrationen n_v, bezogen auf Äquivalente im Liter, die Gefrierpunktserniedrigungen $t_0 - t_1$, und die Quotienten $\frac{t_0 - t_1}{m_v}$, wo m_v die in 100 ccm Lösung enthaltene Grammzahl bedeutet.

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. 2, 492. 1888.

Dimetaphosphate.

$NaPO_3$			KPO_3			NH_4PO_3		
		$\frac{t_0-t_1}{m_v}$			$\frac{t_0-t_1}{m_v}$			$\frac{t_0-t_1}{m_v}$
m_v	t_0-t_1		m_v	t_0-t_1		m_v	t_0-t_1	
0·6	0·861	0·141	0·8	1·117	0·118	0·8	1·124	0·145
0·3	0·479	0·156	0·4	0·610	0·129	0·4	0·577	0·149
0·2	0·333	0·164	0·2	0·331	0·142	0·2	0·321	0·165
0·10	0·174	0·171	0·1	0·178	0·150	0·1	0·180	0·186
0·05	0·093	0·182	0·05	0·097	0·164	0·05	0·096	0·198
0·025	0·048	0·188	0·025	0·049	0·166			

Trimetaphosphate.

	$NaPO_3$	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$		KPO_3	$\frac{t_0-t_1}{m_v}$
m_v	t_0-t_1		m_v	t_0-t_1	
0·3	0·577	0·188	0·6	1·081	0·152
0·15	0·303	0·198	0·3	0·586	0·165
0·075	0·154	0·201	0·15	0·309	0·174
0·0375	0·080	0·209	0·075	0·161	0·182
0·0187	0·044	0·230	0·0375	0·083	0·187
			0·0187	0·049	0·221

Nach Arrhenius[1]) herrscht zwischen den Aktivitätskoeffizienten (α) und den Gefrierpunktserniedrigungen $t_0 - t_1$ die Beziehung $\frac{t_0 - t \times M}{18 \cdot 9} = 1 + (K - 1)\alpha$, wo M das Molekulargewicht und K die Anzahl der Jonen bedeuten. Da oben gefunden wurde, dass alle Metallatome unserer Salze Jonen sind, so ist die Relation $K = r$ gegeben, M ist gleich r mal dem Äquivalentgewicht. Die Gleichung von Arrhenius wird für die Di- und Trimetaphosphate nur dann erfüllt, wenn man die bisher den Salzen erteilten Formeln vertauscht, die Formel der Dimetaphosphate $3\,M(PO_3)_3$ und die der Trimetaphosphate $2\,M(PO_3)_2$ schreibt. Die Übereinstimmung der aus den Gleichungen $i_r = \frac{t_0 - t_1 \times M}{18 \cdot 9}$ und $i_\lambda = 1 + (K - 1)\,\alpha$ (α der Aktivitätskoeffizient) berechneten Werte i_r und i_λ, die man in folgender Tabelle aus der mit $\frac{i_r}{i_\lambda}$ überschriebenen Kolonne ersieht, ist befriedigend.

Dimetaphosphate.

$NaPO_3$		$3\,Na(PO_3)_3$		
m_v	α	i_r	i_λ	$\frac{i_r}{i_\lambda}$
0·6	0·361	2·29	2·08	1·10
0·3	0·431	2·53	2·29	1·10
0·2	0·466	2·66	2·39	1·11
0·1	0·532	2·77	2·60	1·06
0·05	0·604	2·95	2·81	1·05
0·025	0·679	3·05	3·04	1·00

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. 1, 631. 1887.

KPO_3		$3K(PO_3)_3$		
				$\frac{i\tau}{i\lambda}$
n_v	α	$i\tau$	$i\lambda$	
0·8	0·406	2·21	2·22	1·00
0·4	0·450	2·42	2·35	1·03
0·2	0·499	2·66	2·50	1·06
0·1	0·549	2·81	2·65	1·06
0·05	0·613	3·07	2·84	1·08
0·025	0·680	3·11	3·04	1·02

$(NH_4)PO_3$		$3(NH_4)(PO_3)_3$		
				$\frac{i\tau}{i\lambda}$
n_v	α	$i\tau$	$i\lambda$	
0·8	0·406	2·23	2·22	1·00
0·4	0·447	2·30	2·34	0·98
0·2	0·497	2·54	2·49	1·04
0·1	0·550	2·86	2·65	1·08
0·05	0·617	3·05	2·86	1·06

Trimetaphosphate.

$NaPO_3$		$2Na(PO_3)_2$		
				$\frac{i\tau}{i\lambda}$
n_v	α	$i\tau$	$i\lambda$	
0·3	0·536	2·03	2·07	0·98
0·15	0·603	2·14	2·21	0·97
0·075	0·681	2·17	2·36	0·92
0·0375	0·732	2·26	2·46	0·92
0·0187	0·791	2·48	2·58	0·96

KPO_3		$2K(PO_3)_2$		
				$\frac{i\tau}{i\lambda}$
n_v	α	$i\tau$	$i\lambda$	
0·3	0·575	2·06	2·15	0·96
0·15	0·630	2·17	2·26	0·96
0·075	0·687	2·27	2·37	0·96
0·0375	0·738	2·33	2·47	0·95
0·0187	0·794	2·76	2·59	1·09

II. Hexametaphosphate.

1. Dem bekannten leichtlöslichen Natriummetaphosphat, dem Salze Grahams, erteilte Fleitmann[1]) die Formel $(NaPO_3)_6$, weil dasselbe mit Chlorammonium ein Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_5Na(PO_3)_6$ bildet. Das Natriumatom dieses Salzes ist durch Ammonium nicht ver-

[1]) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 362. 1849.

tretbar, ein Befund, der in der That beweist, dass im Grahamschen Salze ein Salz der Formel $5\,Na\,(Na\,(PO_3)_6)$ oder ein diesem polymeres existiert. Die Jonen dieses Salzes wären $5\,Na$ und $(Na\,(PO_3)_6)$.

Folgende Versuche werden zeigen, dass das Salz Grahams kein einheitlicher Stoff ist, sondern dass es ein Gemenge aus einem Hexametaphosphat $6\,Na\,(PO_3)_6$ und zwei anderen, wahrscheinlich ebenfalls Hexametaphosphaten, $5\,Na\,(Na\,(PO_3)_6)$ und $4\,Na\,(Na_2\,(PO_3)_6)$, darstellt. Giesst man eine Lösung des Grahamschen Salzes in überschüssige Silbernitratlösung, so teilt sich die Fällung in zwei Stoffe: ein krystallinisches Silbersalz und eine terpentinartige schwere Flüssigkeit. Beide sind mechanisch leicht von einander zu trennen.

Das erste, krystallinische Salz zersetzt sich beim Waschen mit Wasser merkbar, doch lässt es sich von den Nitraten vollständig befreien, ohne dass es seine Zusammensetzung wesentlich ändert. Die Analyse ergab 57·71 Prozent Silber; berechnet 57·75 Prozent Silber; ferner wurden 0·4 Prozent Natrium gefunden. Beim Waschen mit Alkohol wird das Salz nicht zersetzt, lässt sich aber nicht so rein darstellen. Nach langem Waschen enthielt es noch 1·0 Prozent Natrium, nicht unbedeutende Mengen von Nitraten und 56·5 Prozent Silber.

Das zweite, harzige Salz ist als ein Gemenge der Salze $Ag_4\,Na_2\,(PO_3)_6$ (berechnet 45·2 Prozent Silber und 4·8 Prozent Natrium) und $Ag_5\,Na\,(PO_3)_6$ (berechnet 51·8 Prozent Silber und 2·2 Prozent Natrium) zu betrachten. Die Analyse des terpentinartigen Salzes ergab 48·66 Prozent Silber und 3·81 Prozent Natrium. Behandelt man dieses Salzgemenge, das unter Wasser nicht klebt, zwischen den Fingern aber klebriger als frisches Fichtenharz ist, mit Silbernitratlösung, so wird die Flüssigkeit nach mehreren Tagen fest. Die Analyse des festen, in Wasser vollkommen unlöslichen Salzes ergab 53·2 Prozent Silber, also mehr als der Formel $Ag_5\,Na\,(PO_3)_6$ entspricht.

Das erste Silbersalz giebt, mit Chlornatrium zersetzt, ein sehr leicht lösliches Natriumsalz, welches nicht krystallisiert. Dasselbe ist, wie wir später sehen werden, wahrscheinlich das Salz $6\,Na\,(PO_3)_6$. Dieses verhält sich in seinen Reaktionen sehr ähnlich dem Salze Grahams, woraus zu schliessen ist, dass das Salz $6\,Na\,(PO_3)_6$ wirklich im Salze Grahams enthalten ist. Die Abweichungen in den Reaktionen beider sind wohl der Anwesenheit der Salze $4\,Na\,(Na_2\,(PO_3)_6)$ und $5\,Na\,(Na\,(PO_3)_6)$ im Salze Grahams zuzuschreiben.

Das Salz $6\,Na\,(PO_3)_6$ giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich ganz wie der, aus dem das Natronsalz dargestellt wurde, verhält. Beim Schütteln unter Wasser ballt er nicht zusammen, beim

Kochen fliesst er zu einer zähen Masse zusammen. Das Salz $6\,Na(PO_3)_6$ und das von Graham geben mit Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Zinksulfat, mit Kobaltnitrat, Quecksilkerchlorid und Lithiumchlorid keine Fällungen. Ganz ähnliche Fällungen, die im Überschuss der Natronsalze löslich sind und zu harzigen Flüssigkeiten zusammenfliessen, erhält man mit Mangan- und Magnesiumsulfat, mit Urannitrat und Chlorcalcium. Flockige Niederschläge, die weder im Überschuss der Natronsalze noch der Fällungsmittel löslich sind, geben Baryumchlorid und Bleiacetat. Es unterscheiden sich die beiden Salze durch ihr Verhalten zu Silbernitrat und zu Strontiumchlorid; die Fällung durch das Grahamsche Salz ballt sich beim Schütteln zu Klumpen, während die des $6\,Na(PO_3)_6$ flockig bleibt. Schliesslich ist die Fällung durch Magnesiumsulfat beim Salze Grahams im Überschuss des Fällungsmittels nicht löslich, während der Niederschlag des anderen Salzes sich leicht in überschüssiger Lösung von Magnesiumsulfat löst.

Die beschriebenen Reactionen des Grahamschen Salzes weichen von den durch Heinrich Rose[1]) beobachteten ein wenig ab. Für die Mengenverhältnisse der verschiedenen, das Metaphosphat Grahams bildenden Salze sind die Temperatur und die Geschwindigkeit, mit welcher die Schmelze sich abkühlt, von Einfluss.

Um den Einfluss der Abkühlungsverhältnisse auf die Zusammensetzung des Grahamschen Salzes zu zeigen, wurde ein Teil (*A*) des geschmolzenen Salzes in eine mit Wasser gekühlte Platinschale gegossen. Der ander Teil (*B*) kühlte langsam über der Flamme ab. Lässt man den Abkühlungsprozess nur $^1/_4$ Stunde lang dauern, so bildet sich kein unlösliches Metaphosphat, die ganze Schmelze erstarrt als Glas. Die Lösungen beider Produkte sind nicht identisch, ihre Leitvermögen, bezogen auf ein Äquivalent, differieren um 3 Prozent.

A $NaPO_3$		*B* $NaPO_3$	
v	$\lambda\,10^8$	v	$\lambda\,10^8$
10	188	10	194
20	204	20	210
40	222	40	230

Alle Natriummetaphosphate verwandeln sich beim Schmelzen in das Salz Grahams, die Lösungen dieser verschiedenen glasartigen Schmelzen besitzen bis 20 Prozent verschiedene Leitfähigkeiten. Ob nur die Abkühlungsverhältnisse oder auch die Abstammung der Schmelzen

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **76**, 1. 1849.

auf ihre Zusammensetzung von Einfluss sind, ist nicht näher untersucht worden.

Die gewöhnliche Metaphosphorsäure, erhalten durch Entwässern und Glühen der Orthophosphorsäure, wird als die dem Salze Grahams entsprechende Säure betrachtet. Auch sie ist ein Gemisch mehrerer, verschiedener Säuren. Neutralisiert man die Metaphosphorsäure mit Natron und bestimmt das Leitvermögen des Salzes, so weicht dieses von dem des Grahamschen Salzes und dem des Natriumhexametaphosphats, $6\,Na\,(PO_3)$, sehr bedeutend ab. Die Unterschiede illustriert die folgende Zusammenstellung der Leitvermögen ($\lambda\,10^8$) der Natriumhexametaphosphate für $t = 18{\cdot}8$, bezogen auf das Äquivalentgewicht ($NaPO_3$).

Natronsalze					
aus Metaphosphorsäure		Salz Grahams		$6\,Na(PO_3)$	
v	$\lambda\,10^8$	v	$\lambda\,10^8$	v	$\lambda\,10^8$
1·66	210	1·66	180	1·66	190
3·33	240	3·33	198	3·33	210
6·66	269	6·66	212	6·66	231
13·33	301	13·33	230	13·33	253

Die Metaphosphorsäure verdampft nicht als solche, sondern es dampft mit ihr zusammen Wasser ab, und dadurch verändert sich die Schmelze in ihren Eigenschaften beständig. Verschiedene Präparate haben sehr verschiedene Lösungsgeschwindigkeiten und Leitvermögen. Es werden sich daher ihre Lösungen wohl auch mit beträchtlich verschiedenen Geschwindigkeiten in solche der Orthophosphorsäure umwandeln. Diesen Verhältnissen scheint Sabatier[1]) in seiner eingehenden Untersuchung über die Umwandlungsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure nicht genügend Aufmerksamkeit geschenkt zu haben.

2. Für das aus dem Silbersalz dargestellte Natriummetaphosphat ist, wie folgende Bestimmungen zeigen, die Formel $6\,Na\,(PO_3)_6$ zu wählen. Das Salz kann in 7 Jonen zerfallen. In jenen Konzentrationen aber, auf die sich die Gefrierpunktserniedrigungen beziehen, erreicht der Aktivitätskoeffizient nicht den Wert 0·5; wahrscheinlich zerfällt das Salz in diesen Lösungen nur in 4 Jonen: $3\,Na$ und $(Na_3(PO_3)_6)$. Wird $k = 4$ und $M = 612$ gesetzt, so ergiebt sich zwischen den Werten von i_τ und i_λ eine genügende Übereinstimmung.

$NaPO_3$		$Na_3(Na_3(PO_3)_6)$	$\frac{i\tau}{i\lambda}$
n_v	$i\tau$	$i\lambda$	
0·6	1·92	2·02	0·95
0·3	2·11	2·23	0·95
0·15	2·18	2·36	0·92
0·075	2·24	2·46	0·91

[1]) P. Sabatier, Ann. de Chim. et de Phys. (6) **18**, 409. 1889.

Gefrierpunktserniedrigungen und Aktivitätskoeffizienten:

$NaPO_3$ n_v	t_0-t_1	$\frac{t_0-t_1}{m}$	α
0·6	0·355	0·058	0·340
0·3	0·196	0·064	0·413
0·15	0·102	0·066	0·452
0·075	0·052	0·068	0·486

Leitvermögen bezogen auf ein Äquivalent $NaPO_3$, $t = 18·8$:

$NaPO_3$ v	$\lambda\,10^8$
1·66	190
3·33	210
6.66	231
13·3	253
26·7	272
53·3	297
106·7	328
213·3	361
426·7	407
853·3	443
1707	483
3413	520
6827	559

3. Zu den Hexametaphosphaten müssen wohl noch zwei Salze gerechnet werden, denen wahrscheinlich die Formeln $2K(Na_4(PO_3)_6)$ und $2Na(Na_4(PO_3)_6)$ zukommen. Jedes dieser Salze kann, wie wir später sehen werden, nur in 3 Jonen zerfallen. In ihren Eigenschaften sind sich beide Salze sehr ähnlich, ihre Reaktionen sind vollkommen gleich. Beide sind als Salze der Säure $2H(Na_4(PO_3)_6)$ zu betrachten. Nach einer Beschreibung der Darstellung dieser Salze werden die Formeln erörtert werden.

$$2K(Na_4(PO_3)_6).$$

Fügt man zu schwerlöslichem Kaliummetaphosphat, welches man leicht durch Schmelzen des sauren Kaliumorthophosphats erhält, die äquivalente Menge einer Silbernitratlösung, so verwandelt sich in einigen Stunden das Kaliummetaphosphat in ein Krystallpulver. Dabei tritt Kalium in Lösung und Silber in das Metaphospat. Nach dem Auswaschen enthielt das von Nitraten freie, lufttrockene Krystallpulver 1·6 Prozent Wasser und 38·8 Prozent Silber. Das Salz schmilzt bei 300° und erstarrt als klares Glas. Der Formel $K_2Ag_4(PO_3)_6H_2O$ entsprechen 1·8 Prozent Wasser und 42·2 Prozent Silber. Offenbar war der Überschuss an Silbernitrat nicht gross genug, um alles Kaliummeta-

phosphat in das Salz der gegebenen Formel überzuführen. Es bildet sich noch ausserdem ein Salz von der Formel $Ag_2K_4(PO_3)_6$. Mit Chlornatriumlösung setzt sich das Kalium-Silbersalz leicht um, indem sich Chlorsilber und eine sehr zähe Lösung des Kaliumsilbersalzes bildet. Trotzdem das Kaliumsilbersalz mit einer nicht genügenden Menge von Chlornatrium versetzt war, konnte das Ende der Reaktion nicht abgewartet werden, sondern es musste das Salz noch besonders gereinigt werden. Alkohol fällt aus der Lösung eine kautschukartige Masse, die ausgepresst elastisch und dehnbar wie erwärmter Kautschuk, beim Reissen ähnliche Fäden wie dieser gab. Durch zweimalige Lösung und Fällung der Substanz mit Alkohol wurde das Salz chloridfrei. Getrocknet bildet es eine hornartige Masse, die sich beim Übergiessen mit Wasser unter vorhergehender Quellung in Wasser leicht löst. Die 3prozentige Lösung des Salzes ist dickflüssig wie Glycerin, und wird durch Chlornatrium und Chlorkalium wie ein Kolloid gefällt. Mit Chlorkalium bildet sich nicht mehr das ursprüngliche unlösliche Kaliummetaphosphat zurück. Das getrocknete, hornartige Salz enthält etwa 14 Prozent Wasser, schmilzt leicht unter Aufschäumen und giebt bei dunkler Rotglut einen Fluss. Die klare, glasartige Schmelze enthält 12·23 Prozent Kalium, die Formel $2K(Na_4(PO_3)_6)$ fordert 12·14 Prozent Kalium.

Dasselbe Kaliumnatriumsalz kann man direkt aus dem schwerlöslichen Kaliummetaphosphat durch Behandeln desselben mit Chlornatriumlösung erhalten.

Nimmt man auf 1 Äquivalent Kaliummetaphosphat 2 Äquivalente Chlornatrium, so tritt sofort eine Reaktion ein; in die Lösung geht Kalium und das Pulver des Kaliummetaphosphats schwillt unter Aufnahme von Natrium. Giesst man die Lösung von dem gallertartigen Ungelösten ab und presst dieses aus, so löst sich das Salz leicht und vollständig zu einer zähen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salzen oder Alkohol dieselben Fällungen wie das aus dem $K_2Ag_4(PO_3)_6$ erhaltene Salz giebt. Zur Trennung des Salzes von den Chloriden wurde wie oben verfahren. Das bei 70° getrocknete Salz stellt eine hornartige Substanz dar, die 13·36 Prozent Wasser und 13·8 Prozent Kalium enthielt (berechnet $K_2Na_4(PO_3)_6$ 12·1 Prozent Kalium). Das Salz reagiert wie das aus dem Kaliumsilbermetaphosphat dargestellte vollkommen neutral; bei höherer Temperatur wird die Lösung desselben bald sauer.

Lässt man in anderen Verhältnissen Chlornatrium auf Kaliummetaphosphate (3 Äquivalente KPO_3 auf 2 Äquivalente $NaCl$) wirken, so erhält man ein ähnliches Doppelsalz, welches die kolloidalen Eigenschaften des vorigen nicht mehr so deutlich zeigt, auch in Alkohol und

Salzlösungen viel leichter löslich ist als jenes. Nach wiederholtem Fällen mit Alkohol und Trocknen bei 70° ergab die chloridfreie Masse 9·64 Prozent Wasser und 21·07 Prozent Kalium; nach der Formel $K_4Na_2(PO_3)_6$ berechnen sich 23·08 Prozent Kalium.

Ein Salz der Formel $NaK_5(PO_3)_6$ existiert nicht. Nachdem mehrere Wochen lang 1 Äquivalent Kaliummetaphosphat auf Chlornatriumlösung (enthaltend $^1/_6$ Äquivalent $NaCl$) eingewirkt hatte, wurde die elastische Masse von der Lösung getrennt und mit Wasser behandelt. Es löste sich aber nur ein Teil des Salzes, das Ungelöste war unverändertes Kaliummetaphosphat.

$$2\,Na\,(Na_4(PO_3)_6).$$

Trägt man in geschmolzene Metaphosphorsäure Bleioxyd ein, so löst sich dieses unter Lichtentwickelung, indem unter Aufschäumen Wasser entweicht. Lässt man langsam oder rasch die Schmelze erkalten, immer besteht das sich ausscheidende Bleisalz zum grössten Teil aus Bleipyrophosphat.

Die Reaktion zwischen Bleioxyd und Metaphosphorsäure geht also unter jenen Verhältnissen anders vor sich als unter folgenden. (Das Bleisalz giebt mit den Lösungen der Sulfide von Kalium, Natrium und Ammonium die entsprechenden Pyrophosphate. Die Analyse des Natriumsalzes ergab 40·6 Prozent Wasser (berechnet 40·7 Prozent Wasser) und das wasserfreie Salz enthielt 63·9 Prozent P_2O_5 (berechnet 64·0 Prozent P_2O_5)).

Entwässert und schmilzt man eine Lösung von Bleioxyd in Orthophosphorsäure ($PbO + 3H_3PO_4$) und sorgt beim Abkühlen der Schmelze für Eintritt der Krystallisation, so erhält man durch Reaktion von Natriumsulfid auf die von überschüssiger Metaphosphorsäure befreiten Krystalle den von Fleitmann beschriebenen elastischen Kuchen. Nimmt man einen Überschuss von Natriumsulfid, so kann man in der That in der Untersuchung nicht weiter fortfahren. Anderenfalls erhält man aber eine, wenn auch schwer filtrierbare, Lösung eines Natriummetaphosphats, die durch zweimalige Fällung mit Alkohol leicht zu reinigen ist. Die Lösungen dieses Natriummetaphosphats gleichen in allen Stücken denen des Kaliumnatriummetaphosphats. Das gereinigte Salz enthält eine Spur Blei und das geschmolzene 69·8 Prozent P_2O_5 (berechnet 69·6 Prozent P_2O_5). Die Darstellung des entsprechenden Kalisalzes wurde unterlassen, weil dieses sich in Alkohol viel leichter löste als das Natronsalz.

In ihren Reaktionen sind beide Salze, $2\,K(Na_4(PO_3)_6)$ und $2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$ identisch. Von allen anderen Metaphosphaten unter-

scheiden sie sich, wie aus folgender Übersicht hervorgeht, in charakteristischer Weise. Sie geben Niederschläge, die im Überschuss der Metaphosphate löslich, im Überschuss der Fällungsmittel unlöslich sind, Niederschläge, die viel leichter als die des Grahamschen Salzes zusammenfliessen. Solche erhält man mit Lösungen von Nickel-, Zink-, Mangan- und Magnesiumsulfat, Uran-, Kobalt- und Silbernitrat, Calcium- und Strontiumchlorid. Die Fällung mit Ferrosulfat ist im Überschuss des Fällungsmittels löslich. Die Niederschläge mit Bleiacetat, Baryum- und Eisenchlorid fliessen nicht zusammen und sind im Überschuss der Metaphosphate unlöslich. Keine Fällungen gaben die Lösungen von Kupfersulfat, Lithium- und Quecksilberchlorid.

Die molekularen Leitvermögen und die Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen von $2\,K(Na_4(PO_3)_6)$ und $2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$ folgen in üblicher Anordnung.

$(Na\,PO_3)_6$	$2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$		
		$\frac{t_0-t_1}{m}$	
n_v	t_0-t_1		α
0·133	0·333	0·041	0·610
0·066	0·180	0·044	0·648
0·033	0·090	0·044	0·752
0·0165	0·041	0·040	0·800

$2\,K(Na_4(PO_3)_6)$	$2\,K(Na_4(PO_3)_6)$		
		$\frac{t_0-t_1}{m}$	
n_v	t_0-t_1		α
0·0776	0·171	0·034	0·598
0·0338	0·091	0·036	0·632
0·0169	0·045	0·036	0·655

$t = 18·8$

$2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$		
v	$\lambda\,10^8$	
8	769	
16	840	
32	900	
64	951	
128	1001	
256	1060	
512	1118	
1024	1164	
2048	1206	
4096	1252	
8192	1281	1259
16384	1258	
32768	1247	

$t = 19·4$

$2\,K(Na_4(PO_3)_6)$	
v	$\lambda\,10^8$
10	1020
20	1087
40	1130
80	1170
160	1226
320	1291

$t = 20{\cdot}0$

$2\,K(Na_4(PO_3)_6$

v	$\lambda\,10^8$	
62·5	1167	
123	1224	
246	1274	
492	1327	
984	1376	
1968	1428	
3936	1509	
7872	1603	
15744	1733	1722
31488	1712	

$(NaPO_3)_6$	$2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$		$K_2Na_4(PO_3)_6$	$2\,K(Na_4(PO_3)_6)$	
n_v	$i\tau$	$i\lambda$	n_v	$i\tau$	$i\lambda$
0·133	1·35	2·22	0·078	1·19	2·20
0·066	1·45	2·30	0·034	1·24	2·26
0·033	1·45	2·50	0·017	1·24	2·31
0·0165	1·32	2·60			

Die Werte i_τ und i_λ stimmen bei beiden Salzen nicht überein. Entweder ist das Molekulargewicht zu niedrig gewählt (bei Verdoppelung resp. Verdreifachung erhält man eine gute Übereinstimmung) oder, was mindestens ebenso wahrscheinlich ist, es existieren ausser den einfachen Molekeln in den Lösungen noch Polymolekel. Wie dem auch sei, beide Salze zeichnen sich durch ein ganz besonderes elektrolytisches Verhalten aus. Von den sechs Natriumatomen können nur zwei positive Elektrizität transportieren und von den sechs Metallatomen des Kaliumnatriumsalzes vermögen es nur die beiden Kaliumatome. Die Differenz zwischen den Maximalwerten von λ ist bei 19·4° für

$2K(Na_4(PO_3)_6)$	1705
$2Na(Na_4(PO_3)_6)$	1276
	429

Als doppelte Differenz für die Geschwindigkeiten von Kalium und Natrium ergiebt sich aus Kohlrauschs Angaben bei 19·4° die Zahl 384, ein um 12 Prozent kleinerer Wert als der oben gefundene. Nach Kohlrausch ist die Leitfähigkeit eines Salzes gleich der Summe der Geschwindigkeiten der Jonen. Die Geschwindigkeiten von Kalium und Natrium ergaben sich bei 19·4° zu $K = 559$ und $Na = 365$. Damit der Wert $\lambda\infty$ des Salzes nicht kleiner wird als die Summe der Geschwindigkeiten seiner Jonen, darf man nur zwei Natrium- resp. zwei

Kaliumjonen annehmen. Die Geschwindigkeit des Jons ($Na_4(PO_3)_6$) ergiebt sich zu 587 aus dem Kaliumnatriumsalz und zu 546 aus dem Natriumsalz.

Durch chemische Agentien sind alle Natriumatome unter Zerfall des Anions abspaltbar. Kaliummetaantimoniat fällt aus beiden Salzen das Natrium. Die Lösungen unserer Salze, in überschüssige Silbernitratlösung gegossen, geben Silbersalze von besonderem Aussehen. Das aus dem Kaliumnatriumsalz dargestellte Silbersalz enthielt lufttrocken und frei von Nitraten 27·7 Prozent Wasser, geschmolzen 57·35 Prozent Silber (berechnet 57·70 Prozent Silber) und 0·5 Prozent Kalium und Natrium. Das wasserreiche lufttrockene Silbersalz kann sich spontan unter Abgabe von grossen Mengen Wasser in eine andere Modifikation verwandeln.

III. Unlösliche Natriummetaphosphate.

Die unlöslichen Natriummetaphosphate, welche man aus dem Natriumammoniumorthophosphat oder aus dem Hexametaphosphat erhält, sind von Fleitmann mit dem schwerlöslichen Kaliummetaphosphat in Parallele gestellt und alle drei als Monometaphosphate bezeichnet worden. Aber das Verhalten dieser Salze zu den Lösungen von Silbernitrat und zu den Chloriden des Kaliums und Natriums schliesst die angenomme Identität der Säure in diesen Salzen aus, und zwingt uns, allen dreien verschiedene Formeln zu erteilen.

Das unlösliche Metaphosphat aus dem Natrium-Ammoniumorthophosphat, durch Erhitzen desselben erhalten, wandelt sich beim Behandeln mit einem Äquivalent Silbernitrat in ein Pulver rhombischer Säulen um; dabei tritt nur wenig Natrium in Lösung. Das ausgewaschene, nitratfreie, lufttrockene Salz enthielt 1·04 Prozent Wasser, das geschmolzene 8·47 Prozent Silber. Der Formel $(NaPO_3)_{11}(AgPO_3)$ würden 8·17 Prozent Silber entsprechen. Dieses Salz giebt mit Chlorkalium- oder Chlornatriumlösung kein dem $2K(Na_4(PO_3)_6)$ analoges Salz, sondern das $AgPO_3$ wird leicht abgespalten, indem sich Chlorsilber bildet und wenig Metaphosphat in Lösung geht. Die Hauptmenge des Salzes bleibt ungelöst zurück.

Ein dem Silbernatriumsalz analoges Kaliumnatriumsalz gewinnt man beim Behandeln des unlöslichen Natriummetaphosphats mit einem Äquivalent Chlorkalium. Das Produkt, frei von Chloriden, enthielt lufttrocken 2·05 Prozent Wasser und geschmolzen 3·32 Prozent Kalium. Der Formel $(NaPO_3)_{11}(KPO_3)$ entsprechen 3·18 Prozent Kalium.

Ganz anders verhält sich das Natriummetaphosphat, welches man bei langsamer Abkühlung des Grahamschen Salzes erhält. Das von

der Metaphosphorsäure befreite Salz ist wie das vorige löslich in Salpetersäure und Salzsäure, fast gar nicht in Wasser. Mit einer Lösung von Silbersalpeter behandelt, wurde ein Pulver von grösseren Krystallen erhalten. Beim Auswaschen werden diese Krystalle trübe und zerfallen in eine grosse Menge sehr viel kleinerer Krystalle. Dieses Krystallpulver, frei von Nitraten, enthielt lufttrocken 0·3 Prozent Wasser und 1·3 Prozent Silber. Behandelte man die kleinen Krystalle nochmals längere Zeit mit einer Lösung von Silbernitrat, so bildeten sich die grösseren Krystalle zurück. Beim Waschen zerfielen diese wieder. Das lufttrockne, nitratfreie Pulver enthielt 0·2 Prozent Wasser und 1·77 Prozent Silber. Die Zersetzung dieser Salze mit Kalium- und Natriumchlorid ist analog der des eben beschriebenen Salzes. Es existieren offenbar zwei Silbersalze, von denen das beständigere 1 Prozent und das andere 2 Prozent Silber enthalten. Ihnen würden die Formeln $(NaPO_3)_{94}(AgPO_3)$ und $(NaPO_3)_{47}(AgPO_3)$ entsprechen.

Mit Chlorkalium ergiebt das Natriummetaphospat ebenfalls ein Krystallpulver, welches 11·9 Prozent Wasser und 17·6 Prozent Kalium enthält. Vom Doppelsalz Fleitmanns, dem Kaliumnatriumdimetaphosphat (Kaliumgehalt 17·7 Prozent), unterscheidet es sich durch seine geringe Löslichkeit in Wasser.

Wir haben im Vorhergehenden eine Anzahl von Lösungen kennen gelernt, die alle gleich zusammengesetzt sind, aber alle voneinander abweichende Eigenschaften besitzen. Es konnten Lösungen erhalten werden, in denen folgende Natriummetaphosphate existierten:

$2\,Na(PO_3)_2$ Fleitmanns und Hennebergs Trimetaphosphate.
$3\,Na(PO_3)_3$ Fleitmanns Dimetaphosphate.
$6\,Na(PO_3)_6$.
$2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$; $2\,K(Na_4(PO_3)_6)$; $2\,KAg_4(PO_3)_6$.
$4\,Na(Na_2(PO_3)_6)$; $Ag_4Na_2(PO_3)_6$.
$5\,Na(Na(PO_3)_6)$; $Ag_5Na(PO_3)_6$; $(NH_4)_5Na(PO_3)_6$.

Ausserdem giebt es drei unlösliche Natriummetaphosphate.

Die Reihe der Metaphosphate ist nicht viel ärmer als die des Äthylens. Wie in dieser sowohl Polymerie als auch Metamerie vorkommen, so findet man auch unter den Metaphosphaten beide Arten der Isomerie. Dort wurden zur Erklärung der Metamerie die Struktur- und Stereochemie erfunden. Hier genügen zum Verständnis der Isomerie die Gesetze der Elektrolyse.

Über die Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Alkohol.

Von

W. Timofejew.

(Mit einer Textfigur.)

Die Absorptionserscheinungen von Gasen in Flüssigkeiten waren in einigen Beziehungen so vollständig von Bunsen und seinen Schülern untersucht worden, dass während vieler Jahre sich die Forscher diesem Gebiet fernhielten. Die wenigen Arbeiten über diese Frage behandelten meist nur die weitere Entwicklung derselben und die von Bunsen und seinen Schülern gefundenen Daten wurden als richtig anerkannt. Von Zeit zu Zeit wurden aber in der Litteratur Zahlen verzeichnet, welche von den Bunsenschen Zahlen bedenklich abwichen. Zum Beispiel haben Naccari und Pagliani[1]) die Versuchsdaten von Chanikow und Luginin berechnet und den Absorptionskoeffizienten um $10^1/_2$ Prozent grösser als den Bunsenschen gefunden. Auch Setschenoff[2]) hat ein anderes Resultat als Bunsen erhalten. L. Winkler[3]) giebt für die Absorption von Sauerstoff im Wasser einen um 18·5 Prozent bei 0° und fast um 10 Prozent bei 20° grösseren Koeffizienten u. s. w.

Auffällig schien auch die Angabe, dass während fast bei allen Gasen die Absorption sich mit der Temperatur ändert, dies in einigen Fällen nicht beobachtet wurde; so lösen sich Wasserstoff in Wasser und Sauerstoff und Kohlenoxyd in Alkohol mit konstantem Koeffizient in dem Temperaturintervall von 0° bis 20°.

Diese Thatsache liess mich die Absorptionsversuche mit diesen Gasen wiederholen und diese Daten von Bunsen und Carius noch einmal prüfen.

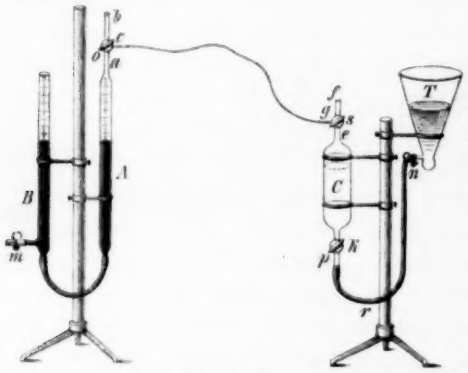
Die Versuche habe ich nicht im Bunsenschen Absorptiometer, sondern in einem Apparate, welcher nach der Idee Prof. Ostwalds konstruiert war, gemacht. Der Apparat bestand aus zwei Hauptteilen — einer Gasbürette und einem Absorptionsgefäss.

Die erste stellte eine gewöhnliche Bürette *A* mit Millimeterteilung dar, welche oben in ein Kapillarrohr *a* überging; dieses Rohr ist mit

[1]) Nuovo Cimento (3) **7**, 80. 1880. [2]) Mém. Ac. Sc. Petersb. **12**, Nr. 6, 7. 1875. [3]) Berl. Ber. **22**, 1772. 1889.

einem gut eingeschliffenen Dreiweghahne o verschlossen, welcher die Möglichkeit, den Raum der Gasbürette mit zwei Kapillarröhren b und c in Verbindung zu bringen, gab. Der untere Teil der Gasbürette hatte eine Verengung, wie solche bei gewöhnlichen Titrierbüretten sich findet, welche mit Hilfe eines halbmeterlangen dickwandigen Kautschukrohres mit einer anderen Bürette B vereinigt ist. Diese letzte ist oben geöffnet und hat unten ein Seitenrohr, welches mit einem Kautschukrohre und einem Quetschhahne verschlossen werden kann.

Bei meinen Versuchen habe ich zwei Gasbüretten von verschiedenen Dimensionen gebraucht, eine war von ungefähr 40 ccm Inhalt und jedem Millimeterteil entsprach ein Volum von ungefähr $^1/_{10}$ ccm, die andere fasste 180 ccm und jedem Millimeterteil entsprach ein Volum von ungefähr $^1/_2$ ccm.



Als Absorptionsgefäss gebrauchte ich weite Pipetten C von 300 und 110 ccm Inhalt, welche oben auch ein Kapillarrohr e mit eingeschliffenem Dreiweghahn s, unten ein nichtkapillares Rohr mit gewöhnlichem Hahn k trugen. Die Gasbürette war mit dem Absorptionsgefässe mit Hilfe eines kapillaren Bleirohres vereinigt, welches eingekittet war [1]) in die etwas erweiterten Enden der Kapillarröhren c und g von der Gasbürette und dem Absorptionsgefässe. Das Volum des Gefässes C war durch Wägung des leeren und mit Wasser angefüllten Gefässes bestimmt. Die Gasbüretten waren sorgfältig mit Quecksilber calibriert.

Als wichtigste Aufgabe erschien die vollkommene Entgasung der Flüssigkeit, welche zur Absorption gebraucht werden sollte. Um die besten Resultate zu bekommen, hielt ich das Kochen der Flüssigkeit unter gleichzeitigem Auspumpen für nötig. Diese Operation führte ich folgendermassen aus: Das Wasser wurde bei gewöhnlichem Drucke in einer einen halben Liter fassenden Druckflasche T mit Seitenrohr gekocht; dann wurde das Seitenrohr der Flasche mit der Wasserluftpumpe vereinigt und das Auspumpen begann, während die Flüssigkeit sich allmählich abkühlte. Diese Operation dauerte $1^1/_2$—2 Stunden. Als die Flüssigkeit vollkommen entgast war, worüber man ein Urteil durch die

[1]) Als Kitt diente Asphalt und Siegellack.

deutlich metallischen Töne, welche die Flüssigkeit beim Schütteln gab, erhalten konnte, wurde der Quetschhahn *n* geschlossen und die Druckflasche von der Wasserluftpumpe abgetrennt. Der Alkohol wurde in derselben Weise bearbeitet, nur mit dem Unterschiede, dass die Druckflasche zuerst mit einem umgekehrten Kühler und dieser dann mit der Pumpe vereinigt war.

Die Füllung des Absorptionsgefässes mit der schon entgasten Flüssigkeit wurde in folgender Weise ausgeführt: die Druckflasche wurde mit Hilfe eines dickwandigen Kautschukrohres *r* mit dem unteren Ende *p* des Absorptionsgefässes *C*, das obere Ende *f* mit der Pumpe vereinigt und diese letztere wurde in Wirkung gesetzt.

Nach dem Verlauf einiger Minuten wurde der Quetschhahn *n* geöffnet und der ganze Raum des Kautschukrohres *r* und des Absorptionsgefässes *C* mit den Dämpfen der Flüssigkeit aus der Druckflasche *T* ausgespült; dann wurde die Druckflasche in umgekehrter Lage höher, als das Absorptionsgefäss, gestellt und die Flüssigkeit trat in das Absorptionsgefäss ein. Wenn das Gefäss *C* mit Flüssigkeit vollkommen erfüllt und die letztere schon in das Kapillarrohr *f* gestiegen war, wurde der Hahn *s* und gleichzeitig die Hähne *k* und *n* geschlossen.

Zuletzt wurde die Druckflasche *T* von dem Kautschukrohre und das Kapillarrohr *f* von der Pumpe abgetrennt und das Absorptionsgefäss samt dem Kautschukrohre *r* (welches immer mit dem Quetschhahne *n* verschlossen war), in einen grossen mit Wasser gefüllten Cylinder, wo es eine bestimmte Temperatur annehmen musste, untergetaucht.

Die Füllung des Absorptionsgefässes mit der Flüssigkeit bietet einige Schwierigkeiten dar und führt bei geringster Undichtigkeit der Hähne *s* und *k* zum Misslingen der Versuche; darum müssen alle Hähne gut eingeschliffen und sehr sorgfältig gefettet sein.

Wenn die Absorptionsversuche mit Wasser ausgeführt wurden, kam solch ein Misslingen nicht oft vor; bei Arbeiten mit Alkohol dagegen griffen die Dämpfe von Alkohol die fetten Schichten des Hahnes an und führten oft zum Misslingen.[1]) Durch folgende Erscheinung konnte ich konstatieren, wann der Hahn fest hielt und wann nicht. Wenn das Absorptionsgefäss mit Flüssigkeit erfüllt und in den Cylinder mit Wasser eingetaucht war, erfolgte eine grössere oder geringere Abkühlung der eingeschlossenen Flüssigkeit und das Erscheinen eines Dampfbläschens inmitten des Gefässes. Wenn der Hahn *s* gut hielt, stieg das Bläschen aus dem Innern der Flüssigkeit empor und blieb bei dem Eingange in

[1]) H. Müller beklagt sich in seiner Abhandlung über Absorption von CO_2 durch Alkohol auch über diesen Übelstand. Wied. Ann. **37**, 32. 1889.

das Kapillarrohr *e*, welches ganz mit Flüssigkeit erfüllt war, stehen; wenn aber der Hahn nicht hielt, kam das Bläschen oben vom Hahne und trieb die Flüssigkeitssäule nach unten.

Nachdem das Gefäss *C* genügende Zeit in dem Cylinder mit Wasser geblieben war und die Temperatur des Wassers angenommen hatte, öffnete ich den Quetschhahn *n* und den Hahn *k*; die Flüssigkeit, welche in dem Gummischlauche *r* sich befand, trat wegen des atmosphärischen Druckes in das Gefäss *C* ein und liess das Dampfbläschen verschwinden; auf diese Weise war das Absorptionsgefäss *C*, nachdem der Hahn *k* geschlossen wurde, vollkommen mit der entgasten Flüssigkeit erfüllt. Diese ergänzende Anfüllung des Absorptionsgefässes *C* konnte keinen Fehler mit sich bringen, indem der Quetschhahn *n* jede Verbindung mit der Luft beseitigte und die Möglichkeit der Diffusion der Gase durch die Wände des Gummischlauches verhindert oder auf Null reduziert wurde; denn der obenerwähnte Gummischlauch befand sich nicht in der Luft, sondern in dem Wasser. Nach Beendigung dieser Operation wurde der Gummischlauch von dem Rohre *p* getrennt und das Absorptionsgefäss *C* von neuem in das Wasser eingetaucht, in welchem man mit Hilfe des Rührwerkes eine gleichmässige Temperatur erzeugte.

Die dritte dem Versuche vorangehende Operation war die Füllung des Apparates mit dem Gase. Die Gasbürette *A* war bis zum Hahne *o* mit Quecksilber gefüllt und das Rohr *b* mit dem ableitenden Rohre des gasentwickelnden Apparates vereinigt; anfangs drängte das Gas die Luft aus den Kapillarröhren hinaus, dann öffnete man den Quetschhahn *m*, das Quecksilber floss aus den Gasbüretten *A* und *B* und das Gas trat in die Gasbürette *A* ein. (Vorher liess man in die Bürette *A* ein oder zwei Tröpfchen Wasser bez. Alkohol eintreten; das Gas war vor dem Eintreten schon mit den Dämpfen des Wassers bez. Alkohols etwas gesättigt.)

Wenn die Gasbürette mit dem Gase gefüllt war, liess man sie einige Zeit stehen, damit das Gas die Zimmertemperatur annahm und stellte das Quecksilber in den beiden Büretten auf dasselbe Niveau. Diese Stellung wurde mit dem Kathetometer abgelesen und dabei auch Barometerstand sowie Temperatur des Zimmers notiert.

Nachdem der Apparat vollkommen zu dem Versuche bereit war, wurde das Absorptionsgefäss *C* aus dem Wasser geholt, durch Drehung des Hahnes *s* in Kommunikation mit der Gasbürette gebracht und durch den Hahn *k* ungefähr 20 ccm der Flüssigkeit ablaufen gelassen. Das abgelaufene Volum wurde durch Messen oder durch Wägung bestimmt.

Bei den Versuchen mit Alkohol war auf die Spitze des Rohres *p* vor dem Eintragen des Absorptionsgefässes in Wasser ein Stück Gummi-

schlauch aufgezogen worden, um die Mischung des Alkohols mit dem Wasser zu vermeiden. In dieser Weise wurde später nur reiner Alkohol in das Messkölbchen von 20 ccm Inhalt eingegossen.

Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit befand sich ein Gasvolum in dem Absorptionsgefässe und machte ein Durchschütteln möglich. Es wurde das Absorptionsgefäss in horizontaler Lage so kräftig geschüttelt, als das die Elastizität des Bleirohres erlaubte. Nach einhalb- oder minutenlangem Schütteln wurde das Absorptionsgefäss für einige Zeit in das Wasserbad eingetaucht, dann nochmals geschüttelt und wieder eingetaucht u. s. w. Das Austreten der Flüssigkeit aus dem Absorptionsgefässe und ebenso die Gasabsorption beim Schütteln verursachten ein Steigen des Quecksilbers in der Bürette A; darum goss man von Zeit zu Zeit Quecksilber in die Bürette B hinzu, um das gleiche Niveau in den beiden Büretten herzustellen.

Wenn die Gasabsorption sich ihrer Grenze näherte, liess das Steigen des Quecksilbers in der Bürette A nach. Wenn nach dem wiederholten Schütteln das Niveau in dieser Bürette unverändert geblieben war, stellte man das Quecksilber in den beiden Büretten auf das gleiche Niveau und bewerkstelligte die Ablesung durch das Kathetometer; dabei wurden auch der Barometerstand und die Temperaturen der Luft und des Wassers in dem Cylinder beobachtet. Der Versuch war dann beendigt. Indem ich die Temperatur des Wassers veränderte, konnte ich neue Bestimmungen der Absorption bei den anderen Temperaturen machen.

Wegen der Unmöglichkeit, hier einen Thermostat anzuwenden, musste ich die Konstanz der Temperatur des Wassers durch stetiges Umrühren unter allmählichem Zusatze kalten oder warmen Wassers oder Eintragen kleiner Eisstückchen erzielen.

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten war folgende. Bezeichnen wir das Gasvolum, welches aus der Bürette A bei der Temperatur ϑ entnommen ist, mit Q, das Gasvolum, welches in dem Absorptionsgefässe C bei der Temperatur t sich findet, mit q, den Barometerstand mit p und die Dampfdrucke des Lösungsmittels bei den Temperaturen ϑ und t mit h_ϑ und h_t, so wird das Volum des absorbierten Gases auf 0^0 reduziert gleich $\frac{Q}{1+\alpha\vartheta}\cdot\frac{p-h_\vartheta}{760}-\frac{q}{1+\alpha t}\cdot\frac{p-h_t}{760}$. Da die Absorption bei dem Partialdrucke $p-h_t$ stattfand, so wird das bei dem normalen Drucke absorbierte Gasvolum gleich

$$\left[\frac{Q}{1+\alpha\vartheta}\cdot\frac{p-h_\vartheta}{760}-\frac{q}{1+\alpha t}\cdot\frac{p-h_t}{760}\right]\cdot\frac{760}{p-h_t}$$

oder $$= \frac{Q}{1+\alpha\vartheta} \cdot \frac{p-h_\vartheta}{p-h_t} - \frac{q}{1+\alpha t}$$

und der Absorptionskoeffizient gleich

$$\left[\frac{Q}{1+\alpha\vartheta} \cdot \frac{p-h_\vartheta}{p-h_t} - \frac{q}{1+\alpha t}\right] \frac{1}{v},$$

wo v das Volum der absorbierenden Flüssigkeit bedeutet. (Die Drucke sind auch auf 0^0 reduziert.)

Die Formel ist in solcher Gestalt nur für den ersten Versuch anzuwenden; zur Berechnung der folgenden Versuche muss man noch einige Berichtigungen einfügen: bei der Änderung der Zimmertemperatur von ϑ in ϑ^1 ändert sich das Gasvolum, welches in der Gasbürette bleibt; bei der Änderung der Temperatur des Wassers bez. der Temperatur der Absorption von t in t_1 ändern sich die Volume des Gefässes C, der absorbierenden Flüssigkeit und infolgedessen das Gasvolum q. Die Volumänderung der Flüssigkeit wegen der Gasabsorption habe ich dabei vernachlässigt, denn nach Versuchen von K. Angström[1]) ist sie sehr gering und liegt in dem Gebiete der Versuchsfehler.

Ausser dem Absorptionskoeffizienten habe ich auch die Löslichkeit nach der Formel $\beta_1 = \beta \cdot \frac{760-h_t}{760}$, wo β Absorptionskoeffizient ist, berechnet.

In der folgenden Tabelle sind Daten von meinen Versuchen über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser zusammengestellt.

I. Tabelle.

Wasserstoff in Wasser.

Nr.	Zahl der Versuche	Temperatur	β beobachtet	β berechnet	Differ.
1	4	1·4	0·021295	0·021264	+ 0·000031
2	6	8·35	0·020044	0·020045	— 0·000001
3	5	13·0	0·019174	0·019322	— 0·000148
4	4	18·45	0·018629	0·018571	+ 0·000058
5	5	25·7	0·017789	0·017728	+ 0·000061

Diese Tabelle zeigt, dass im Mittel meine Zahlen für den Absorptionskoeffizienten mit den von Bunsen für Wasserstoff gegebenen ($\beta = 0{\cdot}01930$) stimmen, aber sich von jenen in dem Sinne unterscheiden, dass sie einen Temperaturkoeffizienten aufweisen, während Bunsen keinen solchen für Wasserstoffabsorption in Wasser bekommen hat.

[1]) Wied. Ann. **15**, 297. 1882.

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergiebt sich die Interpolationsformel

$$\beta = 0{\cdot}0215286 - 0{\cdot}00019216\,t + 0{\cdot}0000017228\,t^2.$$

Nach dieser Formel ist folgende Tabelle berechnet:

II. Tabelle.

Wasserstoff in Wasser.

Temperatur	β Absorptionskoeffizient	β' Löslichkeit
0	0·02153	0·02140
1	0·02134	0·02120
2	0·02115	0·02100
3	0·02097	0·02081
4	0·02079	0·02062
5	0·02061	0·02043
6	0·02044	0·02025
7	0·02027	0·02007
8	0·02010	0·01989
9	0·01994	0·01971
10	0·01978	0·01954
11	0·01962	0·01937
12	0·01947	0·01920
13	0·01932	0·01904
14	0·01918	0·01888
15	0·01903	0·01872
16	0·01889	0·01856
17	0·01876	0·01840
18	0·01863	0·01825
19	0·01850	0·01810
20	0·01837	0·01795
21	0·01825	0·01781
22	0·01813	0·01767
23	0·01802	0·01753
24	0·01791	0·01739
25	0·01780	0·01725
26	0·01770	0·01712

Ausser den Versuchen mit der Wasserstoffabsorption habe ich einige Versuche mit der Absorption von Sauerstoff in Wasser ausgeführt. Es ist bekannt, dass Bunsen verschiedene Zahlen für diesen Absorptionskoeffizienten gefunden hat. Winkler[1]) hat diese Absorption nach einer chemischen Methode untersucht und hat, wie schon oben erwähnt ist, merklich grössere Zahlen gefunden.

Meine Beobachtungen haben mir Zahlen gegeben, welche mit den Winklerschen Daten übereinstimmen.

[1]) Berl. Ber. 22, 1764—1774. 1889.

III. Tabelle.

Sauerstoff in Wasser.

Temperatur	β beobachtet	β nach Winkler	Differenz
6·4	0·041408	0·041406	+ 0·000002
12·6	0·036011	0·035908	+ 0·000103

Absorption von Sauerstoff in Alkohol.

Zu meinen Versuchen benutzte ich Alkohol von verschiedenem Prozentgehalt, nämlich von 99,7 und 98,8 Prozent (mit kleinen Schwankungen von $^1/_{10}$ — $^2/_{10}$ Prozent). Schon die ersten Versuche gaben mir erheblich niedrigere Zahlen, als die von Carius gegebenen ($\beta\,{}^{S.}_{Alkoh.} = 0{\cdot}28397$). Voraussetzend, dass mein Alkohol nicht vollkommen entgast war, wandte ich die grösste Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand. Der Alkohol wurde vorläufig anderthalb oder zwei Stunden lang unter wiederholtem Auspumpen gekocht; dann setzte ich das Auspumpen ohne Erhitzen fort, bis der Alkohol bis auf Zimmertemperatur abgekühlt war. Beim Schütteln konnte man einen deutlich metallischen Ton bemerken. Zuerst war der Kolben, in welchem das Auspumpen stattfand, mit einem Gummipfropf verschlossen. Da ich fürchtete, dass Gummi im Alkohol etwas sich lösen und die Absorption von Sauerstoff beeinträchtigen könnte, nahm ich eine andere Flasche mit oben zugeschmolzener Öffnung, aber nichtsdestoweniger habe ich dieselben Resultate bekommen. Man muss bemerken, dass Carius in seiner Abhandlung fast kein Wort über die Methode der Entgasung des Alkohols bei seinen Versuchen spricht und nur mitteilt, dass sein Alkohol ein spezifisches Gewicht von 0·792 bei 20° hatte und „also absolut war". Nach Mendelejeffs Tabelle entspricht diesem spezifischen Gewichte ein Prozentgehalt von 99·1 Prozent und dieser Alkohol war also nicht absolut.

Nichtsdestoweniger wünschte ich mehr von der Richtigkeit meiner Zahlen überzeugt zu sein und hielt für nötig, wegen folgender Betrachtungen, einige Versuche mit der Absorption von Wasserstoff im Alkohol zu machen. Da ich keinen groben methodischen Fehler in meinen Versuchen auffinden konnte, blieb mir nichts anderes übrig, als vorauszusetzen, dass der Alkohol, welchen Carius zu seinen Versuchen benutzt hatte, vielleicht dem meinen im Prozentgehalt gleich und vollkommen entgast war, aber ausserdem vielleicht eine kleine Beimengung von leicht oxydierbaren Substanzen, wie Aldehyd, Furfurol u. s. w. enthielt. Diese Voraussetzung scheint mir dadurch noch wahrscheinlicher,

dass diese Versuche von Carius in den fünfziger Jahren angestellt wurden, als die Technik der Alkoholfabrikation noch nicht soweit gediehen war, als jetzt.

Ich habe mich auch durch Versuche davon überzeugt, dass das Schütteln mit Quecksilber in dem Bunsenschen Absorptiometer keinen grossen Einfluss auf die Absorption übte: in das Absorptionsgefäss wurden 20 ccm Quecksilber eingeführt und dann heftig geschüttelt, aber keine weiter bemerkbare Absorption wurde beobachtet, obgleich auf der Oberfläche des Quecksilbers sich eine schwarze Schicht gebildet hatte.

Unter solchen Umständen entschloss ich mich, einige Versuche mit der Absorption von Wasserstoff in Alkohol auszuführen, denn dieses Gas ist indifferent gegen die oxydierbaren organischen Substanzen, und meine Angaben mussten mit denen von Carius übereinstimmen, wenn nur diese einzige Ursache des Unterschiedes existierte, oder analog dem Sauerstoff kleinere Zahlen geben, wenn mein Alkohol nicht vollkommen entgast war.

Diese Versuche wurden im kleineren Absorptionsgefässe gemacht, darum haben sie einen nur annähernden Wert. Ich führe hier einige von mir gefundene Zahlen auf; dennoch gaben von 12 einzelnen Bestimmungen zwei (bei 0° ausgeführte) niedrigere als die Cariusschen Zahlen; alle übrigen gaben mir grössere Zahlen und bestätigten also die Richtigkeit meiner Versuche. Ich führe hier diese Zahlen an.

IV. Tabelle.

Wasserstoff in Alkohol.

Proz. Gehalt v. Alkohol	Temperatur	β beobachtet	β nach Carius	Differenz
99·7	4	0·07487	0·06867	+ 0·00620
—	18·8	0·07399	0·06681	+ 0·00718
98·8	0	0·06800	0·06925	— 0·00125
—	0	0·06720	0·06925	— 0·00205
—	6·2	0·06932	0·06837	+ 0·00095
—	6·7	0·06887	0·06830	+ 0·00057
—	13·4	0·07048	0·06744	+ 0·00304

In den Versuchen über die Absorption von Sauerstoff brauchte ich, wie oben erwähnt ist, Alkohol von verschiedenem Prozentgehalt, nämlich von 99·7 und 98·8 Prozent. Bei der Berechnung der Versuche benutzte ich die von Regnault für die Dampfdrucke von absolutem Alkohol gegebenen Zahlen; ich musste allerdings in der Weise einen Fehler begehen, da mein Alkohol nicht absolut war, aber er war nicht grösser, als einige Zehntelmillimeter des Druckes; wenn wir dabei den Umstand in Betracht ziehen, dass bei den Berechnungen die Dampfdrucke von

Alkohol nur in dem Gliede $\frac{p-h_3}{p-h_t}$ sich finden und also die möglichen und fast gleichen kleinen Fehler gleichzeitig in dem Nenner und dem Zähler des Bruches, welcher nicht sehr von eins sich unterscheidet, vorkommen, so ist die Grösse dieses Fehlers sehr klein und liegt in dem Gebiete der Versuchsfehler.

Die unten angeführte Tabelle ist für die Absorption von Sauerstoff im Alkohol von 99·7 Prozent gegeben, die Versuche mit dem Alkohol von 98·8 Prozent haben gezeigt, dass

1) mit Einführen von Wasser der Absorptionskoeffizient etwas sich vermindert und

2) dass bei dem Steigen der Temperatur die Grösse des Absorptionskoeffizienten schneller abnimmt, als bei dem Alkohol von 99·7 Prozent.

Tabelle V.

Sauerstoff in Alkohol (99·7%).

Nr.	Zahl von Versuchen	Temperatur	β beobachtet	β berechnet	Δ = Diff.
1	3	0	0·23344	0·23370	— 0·00026
2	4	6·35	0·22947	0·22909	+ 0·00038
3	3	11·3	0·22535	0·22568	— 0·00033
4	4	17·1	0·22164	0·22189	— 0·00025
5	2	23·4	0·21836	0·21802	+ 0·00034

Aus dem Mittel der Versuche 1, 2, 3; 2, 3, 4 und 3, 4, 5 ergiebt sich die Interpolationsformel:

$$\beta = 0{\cdot}23370 - 0{\cdot}00074688\,t + 0{\cdot}000003288\,t^2.$$

Nach dieser Formel ist folgende Tabelle berechnet:

VI. Tabelle.

Sauerstoff in Alkohol (99·7%).

Temperatur	β = Absorptionskoeffizient	β_1 = Löslichkeit
0	0·23370	0·22978
1	0·23296	0·22878
2	0·23222	0·22777
3	0·23149	0·22675
4	0·23077	0·22572
5	0·23005	0·22469
6	0·22934	0·22365
7	0·22863	0·22260
8	0·22793	0·22155
9	0·22724	0·22047
10	0·22656	0·21937
11	0·22588	0·21827

Temperatur	β = Absorptionskoeffizient	β_1 = Löslichkeit
12	0·22521	0·21715
13	0·22455	0·21601
14	0·22389	0·21484
15	0·22324	0·21365
16	0·22259	0·21245
17	0·22195	0·21122
18	0·22132	0·20994
19	0·22069	0·20862
20	0·22007	0·20733
21	0·21946	0·20600
22	0·21886	0·20459
23	0·21826	0·20317
24	0·21767	0·20172

Um diese Formel und die daraus berechnete Tabelle zu prüfen, verglich ich sie mit zwei Experimentaldaten, welche bei der Berechnung nicht in Betracht gezogen waren.

VII. Tabelle.

Sauerstoff in Alkohol (99·7%).

Zahl von Versuchen	Temperatur	β beobachtet	β berechnet	Differenz
2	3·5	0·23123	0·23113	+ 0·00010
1	15·1	0·22306	0·22317	— 0·00011

Aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass die beobachteten und berechneten Koeffizienten so gut wie möglich stimmen.

Ich möchte nicht versäumen hervorzuheben, dass die Versuche mit dem oben beschriebenen Apparat sich in hohem Masse genau ausführen lassen. Das Absorptionsmittel kommt nie mit Quecksilber in Berührung, und durch geeignete Wahl der Dimensionen des Absorptionsgefässes kann man selbst bei schwer absorbierbaren Gasen den Koeffizienten bis auf Bruchteile eines Prozents bestimmen.

In dieser Weise zeigten die Versuche, dass, wie Wasserstoff, so auch Sauerstoff bei der Absorption in Wasser und Alkohol ähnlich den anderen Gasen die Temperaturkoeffizienten haben und deswegen ist die Voraussetzung nicht unwahrscheinlich, dass auch das Kohlenoxyd bei seiner Absorption in Alkohol auch einen Temperaturkoeffizienten aufweisen wird; wenn mir in der Zukunft dieses zu bestätigen gelingen würde, so wäre dann die letzte Ausnahme des allgemeinen Gesetzes der Veränderlichkeit der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten mit der Temperatur geschwunden.

Über die Frage der Gesetzmässigkeiten bei den Absorptionserscheinungen hat E. Wiedemann[1]) folgendes bemerkt: „Wenn man $\beta = a(1 + \frac{b}{a}t + \frac{c}{a}t^2)$ schreibt, so schwankt $\frac{b}{a}$ für die verschiedenen Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs zwischen etwa 2 und 5, trotzdem dass a von 0·020 bis 75·182, also auf das 375fache steigt. Die prozentische Änderung der absorbierten Gasmenge ist demnach bei gleichen Temperaturerhöhungen nicht gar zu sehr verschieden. Ähnliches gilt von den Absorptionen in Alkohol."

Ich möchte etwas näher auf diese Frage eingehen. Bei dem Steigen der Temperatur von 0° bis 20° nimmt der Absorptionskoeffizient für einige Gase in folgender Weise ab:

	N_2	O_2	CO	CH_4
In Wasser	31	36·6	30	36 (in % ausgedrückt)
In Alkohol	4·7	5·8	?	10

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass diese vier Gase fast in gleichem Masse, im Mittel um ungefähr 33 Prozent ihren Absorptionskoeffizienten für Wasser verändern. Die Änderung des Koeffizienten der Absorption in Alkohol ist für diese Gase eine viel kleinere. Für Stickstoff und Sauerstoff ist sie 6·6 und 6·3 Mal kleiner, als bei der Absorption derselben Gase in Wasser; nicht unwahrscheinlich ist daher die Voraussetzung, dass das Kohlenoxyd, welches ein sehr naheliegendes Molekulargewicht besitzt, dieselbe Erscheinung zeigen wird. Ebenso geben die dreiatomigen Gase CO_2 und N_2O (Molekulargewicht = 44) eine Verminderung des Absorptionskoeffizienten von 50 Prozent in Wasser und von ungefähr 33 Prozent in Alkohol.

Zwischen den Grössen dieser Verminderung und dem Molekulargewichte existiert auch in einigen Fällen eine Proportionalität:

	N_2 und CO		O_2		CO_2 und N_2O	
M	28	420	32	400	44	396
V	30	450	36	450	50	450

d. i. ungefähr = $^8/_9$. (M = Molekulargewicht, V = Verminderung (in Prozenten) des Absorptionskoeffizienten für Wasser).

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Ostwald meinen verbindlichsten Dank für seine stets liebenswürdige Unterstützung auch an dieser Stelle auszusprechen.

[1]) Handwörterb. der Chemie I, 4.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. Juni 1890.

Über den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Bekanntlich liefert die Theorie für die Beziehung, welche bei konstanter Temperatur zwischen Druck und Volumen eines einheitlichen Stoffes besteht, einen Ausdruck, der die Zustände desselben nur soweit darstellt, als sie homogen, d. h. entweder nur gasförmig oder nur flüssig sind. Wenn man sich eines rechtwinkligen zweiaxigen Koordinatensystems bedient, dessen Ordinaten die Drucke, dessen Abscissen die Volumina wiedergeben, so pflegt man die diesem Ausdruck entsprechende Kurve theoretische Isotherme zu nennen. Ist aber der betreffende Stoff gleichzeitig flüssig und gasförmig, so weiss man, dass diese Zustände durch eine zur Volumenaxe parallele Gerade dargestellt werden, welche die empirische Isotherme genannt wird.

Bei einem Gemenge von zwei Stoffen hat man ebenfalls zwischen theoretischer und empirischer Isotherme zu unterscheiden; doch sind hier die Beziehungen nicht mehr so einfach wie bei einheitlichen Stoffen.

Van der Waals[1]) hat nun gezeigt, wie man auf einem Umwege die empirischen Isothermen eines Gemisches finden kann, wenn für alle Mischungsverhältnisse die theoretischen Isothermen bekannt sind.

Er bedient sich dazu einer Beziehung zwischen der freien Energie des Gemenges, seinem Volumen und dem Anteil des einen Stoffs in der Einheit des Gemenges. Er berechnet die freie Energie aus dem Ausdruck für die theoretischen Isothermen. Bezieht man die drei Grössen auf ein rechtwinkliges dreiaxiges Koordinatensystem, so wird deren Abhängigkeitsverhältnis durch eine bestimmte Fläche dargestellt. Hieraut wird der Zusammenhang abgeleitet zwischen der so gefundenen freien Energie für die homogenen Zustände und derjenigen für die gleichzeitig

[1]) van der Waals, diese Zeitschr. 5, 133. 1890.

bestehenden. Der letzteren entspricht eine Regelfläche, welche durch die aufeinanderfolgenden Schnitte solcher Ebenen erzeugt wird, welche die erste Fläche in je zwei Punkten berühren. Hat man diese Regelfläche gefunden, so muss es möglich sein, wieder zu den empirischen Isothermen des Gemenges zu gelangen.

Welches aber der unmittelbare Zusammenhang zwischen beiden Arten von Isothermen ist, das kann man auf diesem Wegs nicht so leicht übersehen. Da ich mich nun seit geraumer Zeit mit Flüssigkeitsgemischen experimentell befasse, so lag es mir nahe, eine solche direkte Beziehung aufzusuchen. Ich teile im folgenden das Resultat mit. Betrachten wir zunächst ein Gemenge von zwei gasförmigen Stoffen, welche sich beide verflüssigen und so mischen lassen, dass beim Verflüssigen ein homogen gasförmiger und ein homogen flüssiger Teil entsteht.

Bei gegebener Temperatur ist der Druck der beginnenden Verflüssigung eines nur dampfförmigen Gemisches ein ganz bestimmter und alle dampfförmigen Gemische zweier solcher Körper, welche bei derselben Temperatur denselben Verflüssigungsdruck haben, müssen gleiche prozentische Zusammensetzung haben.

Ebenso ist bei gegebener Temperatur der beginnenden Verdampfung eines flüssigen Gemisches ein bestimmter und alle flüssigen Gemische, welche bei gleicher Temperatur gleichen Verdampfungsdruck haben, sind von gleicher Zusammensetzung. Haben wir nun ein Gemenge zweier Stoffe unter einem solchen Drucke P, dass ein homogen flüssiger und ein homogen dampfförmiger Teil entstanden ist, so ist im allgemeinen die prozentische Zusammensetzung des flüssigen Teils von derjenigen des dampfförmigen verschieden. Aber die Verteilung der Stoffe ist so, dass der Druck P für den flüssigen Teil der Druck der beginnenden Verdampfung und für den dampfförmigen Teil der Druck der beginnenden Verflüssigung ist. Denn wenn wir uns beide Teile in einem cylindrischen Rohr eingeschlossen und isoliert denken, so wird der flüssige Teil bei der geringsten Volumenvergrösserung verdampfen, und der dampfförmige bei der geringsten Volumenverkleinerung sich verflüssigen.

Setzen wir nun dem Gemisch bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur eine neue Menge des einen Stoffes zu, so wird der Druck und auch die Zusammensetzung jedes der beiden Teile sich ändern und zwar wird der Druck im allgemeinen wachsen, wenn der Verflüssigungsdruck des zugesetzten Stoffes grösser ist, als derjenige des andern. Bringen wir aber den Druck durch Volumenänderung bei konstanter Temperatur wieder auf den anfänglichen Betrag P, so ist die

prozentische Zusammensetzung jedes der beiden Teile wieder die ursprüngliche.

Wir können nun zunächst fragen nach Volumen und Zusammensetzung dieser beiden Teile. Diese Fragen kann man leicht beantworten, wenn man bei gegebener Temperatur für alle Mischungsverhältnisse der beiden Stoffe den Druck der beginnenden und denjenigen der vollendeten Verflüssigung kennt. Wir nehmen dabei immer das Gesamtgewicht des Gemisches gleich eins, den Anteil des einen Stoffes gleich x, den des anderen gleich $(1-x)$ an.

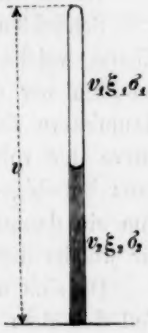


Fig. 1.

Das Volumen der Mischung sei v bei dem Druck p und der Temperatur T; dasjenige des dampfförmigen Teils v_1; der Anteil des einen Stoffes in diesem ξ_1, seine Dichte σ_1. Die entsprechenden Grössen für den flüssigen Teil seien

$$v_2 \quad \xi_2 \quad \sigma_2.$$

Dann ist unmittelbar

(1) $v = v_1 + v_2$

(2) $1 = v_1 \sigma_1 + v_2 \sigma_2$

(3) $x = \xi_1 + \xi_2$.

Nehmen wir nun ein dreiaxiges rechtwinkliges Koordinatensystem zu Hilfe, dessen Axen P, V, X bezw. Druck, Volumen und dem Anteil x des einen Stoffes entsprechen, so liegen die Punkte der beginnenden und vollendeten Verflüssigung auf zwei Raumkurven, deren Gleichungen

$$\left\{\begin{aligned} v_1^{\,0} &= \varphi(p) \\ x_1 &= \chi(v_1^{\,0}) \end{aligned}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{aligned} v_2^{\,0} &= \psi(p) \\ x_2 &= \vartheta(v_2^{\,0}) \end{aligned}\right.$$

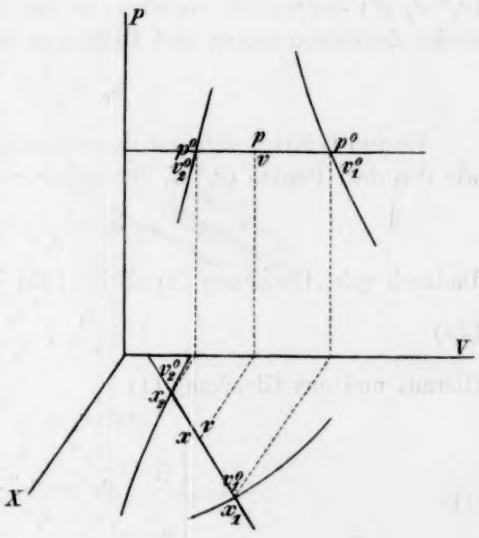


Fig. 2.

sein mögen, wo $v_1^{\,0}$ die Volumenkoordinaten der beginnenden, $v_2^{\,0}$ diejenige der vollendeten Verflüssigung, x_1 den Anteil des einen Stoffes im dampfförmigen und x_2 den Anteil desselben im flüssigen Gemisch bedeutet; φ ψ χ ϑ seien irgend welche Funktionen.

Die Gesamtheit der empirischen Isothermen für alle Mischungsverhältnisse, aber immer bei derselben Temperatur, bildet dann eine Fläche, welche beide Raumkurven enthält. Ebenso bilden alle theoretischen Isothermen eine Fläche, welcher diese Kurven gleichfalls angehören müssen.

Es bilden also diese Kurven den Schnitt beider Flächen.

Schneiden wir nun die empirische Isothermenfläche durch eine Ebene, welche im Abstande p^0 parallel zur XV-Ebene gezogen wird, so erhalten wir eine Schnittkurve, welche einen Punkt $(v_1{}^0\ x_1\ p^0)$ der Raumkurve der beginnenden und einen Punkt $(v_2{}^0\ x_1\ p^0)$ der Raumkurve der vollendeten Verflüssigung enthält. Nehmen wir nun einen ganz beliebigen Punkt $(v\ x\ p^0)$ auf der Schnittkurve, so entsprechen ihm ein dampfförmiger Teil v_1 und ein flüssiger Teil v_2 der Mischung, für welche die Beziehungen (1) (2) (3) (Seite 155) gelten.

Da sich nun nach den früheren Auseinandersetzungen der flüssige Teil des dem Punkte $(x\ v\ p^0)$ entsprechenden Gemisches bei gleicher Temperatur unter demselben Druck befindet wie das durch den Punkt $(v_2{}^0\ x_2\ p^0)$ dargestellte Gemisch, so hat er mit diesem gleiche prozentische Zusammensetzung und Dichte; es ist also

$$\sigma_2 = \frac{1}{v_2{}^0}.$$

Ebenso befindet sich der dampfförmige Teil in demselben Zustande wie das dem Punkte $(v_1{}^0\ x_1\ p^0)$ entsprechende Gemisch; daher

$$\sigma_1 = \frac{1}{v_1{}^0}.$$

Dadurch geht Gleichung (2) (Seite 155) über in:

$$1 = \frac{v_1}{v_1{}^0} + \frac{v_2}{v_2{}^0}. \tag{2a}$$

Hieraus und aus Gleichung (1)

$$v = v_1 + v_2 \text{ folgt:}$$

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} v_1 = \dfrac{v_2{}^0 - v}{v_2{}^0 - v_1{}^0} \cdot v_1{}^0 \\ v_2 = \dfrac{v - v_1{}^0}{v_2{}^0 - v_1{}^0} \cdot v_2{}^0. \end{cases}$$

Für den Anteil ξ_1 des einen Stoffes im dampfförmigen Teil des Gemisches haben wir

$$\xi_1 : v_1 = x_1 : v_1{}^0,$$

analog für den Anteil ξ_2 desselben Stoffes im flüssigen Teil des Gemenges

$$\xi_2 : v_2 = x_2 : {v_2}^0$$

mithin

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} \xi_1 = x_1 \cdot \dfrac{v_1}{{v_1}^0} \\ \xi_2 = x_2 \cdot \dfrac{v_2}{{v_2}^0}. \end{cases}$$

Setzen wir diese Werte in Gleichung (3) (S. 155) ein, so erhalten wir:

$$x = x_1 \frac{{v_2}^0 - v}{{v_2}^0 - {v_1}^0} + x_2 \frac{v - {v_1}^0}{{v_2}^0 - {v_1}^0}$$

oder

$$\text{(III)} \quad 0 = \begin{vmatrix} x & v & 1 \\ x_1 & {v_1}^0 & 1 \\ x_2 & {v_2}^0 & 1 \end{vmatrix}$$

Das heisst: es ist die durch die Ebene $p = p^0$ auf der empirischen Isothermenfläche ausgeschnittene Kurve eine zur XV-Ebene parallele Gerade. Die Fläche selbst ist also eine durch die beiden Raumkurven der beginnenden und vollendeten Verflüssigung gehende Regelfläche, deren Erzeugende parallel zur XV-Ebene sind; die Gleichung dieses Konoïds wird direkt aus III erhalten, wenn man x_1 x_2 ${v_1}^0$ und ${v_2}^0$ durch die Funktionen von (p) ersetzt nach Massgabe der Gleichungen für die Raumkurven (S. 155). Die Gestalt der empirischen Isothermen für ein bestimmtes x wird dann erhalten durch den Schnitt einer im Abstande x parallel zur PV-Ebene gelegten Ebene.

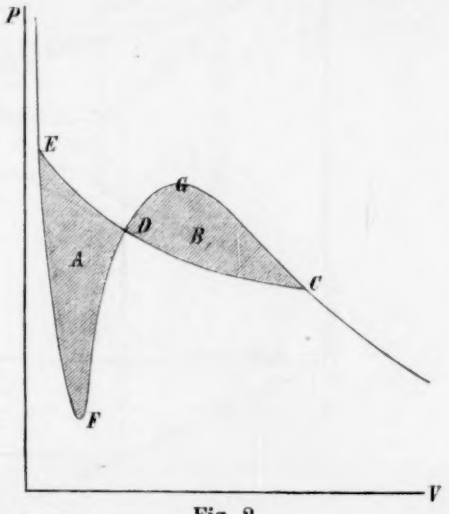


Fig. 2.

Denken wir uns jetzt sowohl die empirische wie die theoretische Isothermenfläche gegeben, so wird jeder ebene Schnitt parallel zur PV-Ebene im Abstande x zwei Kurven von obenstehender Gestalt ausschneiden. Führen wir das Gemisch auf dem empirischen Wege CDE in den flüssigen Zustand über und von da zurück auf dem theoretischen $EFDGC$ wieder in den gasförmigen, so folgt, da wir es mit einem umkehrbaren Kreisprozess zu thun haben, dass

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \text{ oder da } T = \text{konst.}$$

$$\int dQ = 0 \text{ oder } \int_{v_2^0}^{v_1^0} p\,dv = 0,^{1})$$

oder dass Flächeninhalt A gleich Flächeninhalt B sein muss. Diese Bedingung muss für jeden Querschnitt erfüllt sein und man ist zu der Annahme berechtigt, dass es nur eine Regelfläche giebt, die dieser Bedingung genügt.

Ist nun die theoretische Isothermenfläche allein gegeben, so findet man die Kurven der Drucke beginnender und vollendeter Verflüssigung, indem man obiges Konoïd so bestimmt, dass in jedem Querschnitt parallel zur PV-Ebene gleiche Flächeninhalte ausgeschnitten werden.

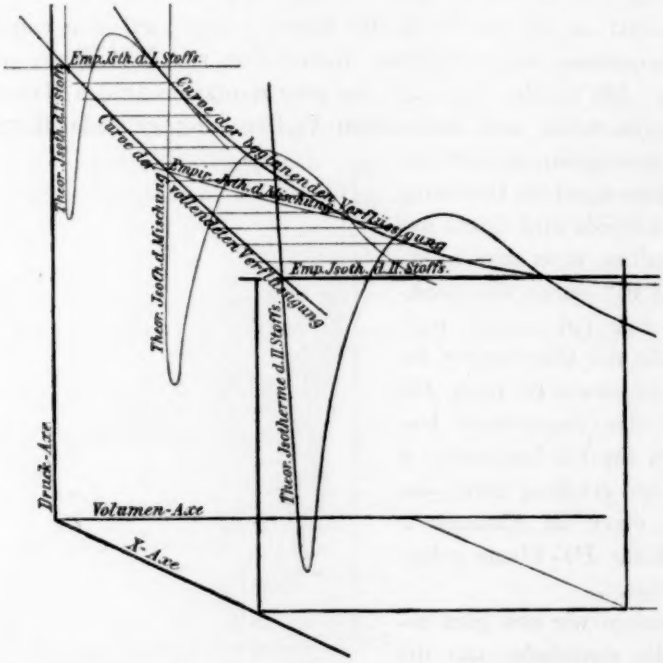


Fig. 4.

Obenstehende Zeichnung wurde nach der Photographie eines Drahtmodells ausgeführt. Von Isothermen der theoretischen Fläche enthält dieselbe drei; nämlich die des ersten Stoffes ($x = 0$), die des zweiten ($x = 1$) und eine für ein nahe aus gleichen Teilen bestehendes Gemisch.

[1]) Siehe Clausius, Wied. Ann. 9, 356. 1880.

Ich habe denselben annähernd die Form gegeben, wie sie sich nach der Clausiusschen Formel für Kohlensäure ergiebt und, so gut es ging, dafür gesorgt, dass die beiden von der empirischen und theoretischen Isotherme begrenzten Flächen einander gleich sind. Die Kurven der beginnenden und vollendeten Verflüssigung sind nach Gefühl angenommen. Von den Erzeugenden der empirischen Isothermenfläche ist eine hinreichende Anzahl vorhanden, um dieselbe erkennen zu lassen. Man sieht deutlich, wie diese Erzeugenden von der empirischen Isotherme des Gemisches geschnitten werden.

Um nun dem Fall näher zu treten, wenn die beiden Stoffe sich im flüssigen Zustande nicht mehr vollkommen mischen, sondern sich verhalten wie beispielsweise Wasser und Kohlensäure, wollen wir zunächst die empirische Isotherme eines Gemisches dieser beiden Stoffe bei irgend einer Temperatur unterhalb der kritischen der Kohlensäure verfolgen.

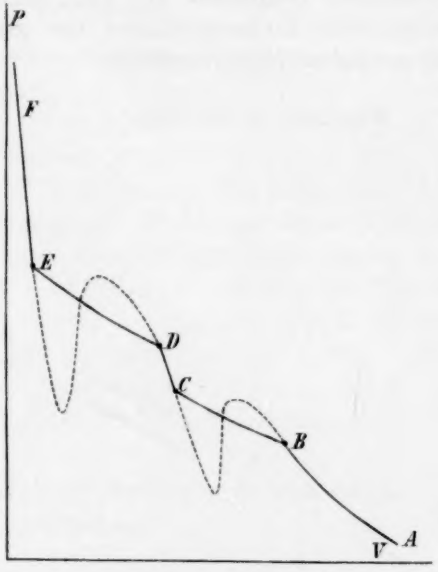


Fig. 5.

Wir bedienen uns wieder des üblichen zweiaxigen rechtwinkligen Koordinatensystems für Druck und Volumen. Solange das Gemisch gasförmig ist, entspricht ihm ein Kurvenstück AB; in B fängt die Verflüssigung an und dauert bis C. Von B bis C haben wir kohlensaures Wasser. Von C an kann das Wasser keine neue Kohlensäure mehr aufnehmen, und die fortwährende Kompression bringt nur das noch übrige gasförmige Gemisch von Kohlensäure und (verschwindend wenigem) Wasser seiner Verflüssigung näher, die in D beginnen und in E vollendet sein möge. Von D bis E haben wir dann drei nebeneinander bestehende Zustände. In E ist ein Verdampfungsverzug, in D ein Verflüssigungsverzug möglich; analoges gilt für C und B. Es ist also nicht widersinnig in allen vier Punkten Schnitte der theoretischen mit der empirischen Isotherme anzunehmen. Dann muss aber der Gesamtverlauf der theoretischen Isotherme die auf der Figur punktierten Kurvenstücke

enthalten und kann also keine Kurve dritter Ordnung mehr sein; es gelten also für diese Kurven die van der Waalsschen Gleichungen nicht mehr.

Die theoretische Isothermenfläche für alle Mischungsverhältnisse wird also in diesem Falle je zwei Erhebungen und Senkungen aufweisen. Auf jede Partie kann man nun dieselben Betrachtungen anwenden wie bei den anfangs besprochenen Stoffen. Jeder dieser beiden Partien entspricht dann einer Regelfläche von den bereits geschilderten Eigenschaften.

In einem speziellen Falle kann bei der Isotherme (s. Fig. 5) Punkt C mit D zusammenfallen; ist das bei allen Mischungsverhältnissen bei konstanter Temperatur der Fall, dann liegt der Schnitt der beiden empirischen Isothermenflächen der ganzen Ausdehnung nach auf der theoretischen Isothermenfläche.

München, im Juni 1890.

Über die beim Mischen von zwei Flüssigkeiten stattfindende Volumänderung und deren Einfluss auf das Brechungsvermögen.

Von

Leonhard Buchkremer.

(Auszug aus der gleichlautenden Dissertation des Verfassers.)

(Mit Tafel I.)

Auf Vorschlag des Herrn Privatdocenten Dr. C. Pulfrich habe ich es unternommen, zur allseitigen Prüfung der von ihm aufgestellten Beziehung für das Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten[1]) das ganze vorhandene Beobachtungsmaterial einer numerischen Berechnung zu unterwerfen und habe ferner zu dem gleichen Zwecke neue Beobachtungen ausgeführt, indem ich eine Anzahl Flüssigkeitsgemische zugleich pyknometrisch und spektrometrisch untersuchte. Herrn Dr. Pulfrich sage ich für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der vorliegenden Arbeit zuteil werden liess, von Herzen Dank.

I. Über die beim Mischen zweier Flüssigkeiten eintretende Volumänderung.

Nehmen wir an, dass sich zwei Flüssigkeiten ohne Volumänderung gemischt haben, und bezeichnen wir die Gewichte und Volumina derselben mit p_1 und v_1, bezw. p_2 und v_2, so ist das spezifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches

$$D_v = \frac{p_1 + p_2}{v_1 + v_2}. \tag{1}$$

Bedeuten ferner $d_1 = \frac{p_1}{v_1}$ resp. $d_2 = \frac{p_2}{v_2}$ die spezifischen Gewichte der Bestandteile, so lässt sich für unser D_v, die sogenannte hypothetische Dichte, schreiben:

[1]) Pulfrich, diese Zeitschr. 4, 561. 1889.

$$D_v = \frac{v_1 d_1 + v_2 d_2}{v_1 + v_2} = d_1 + (d_2 - d_1)\frac{v_2}{v_1 + v_2}, \tag{2}$$

in welcher Gleichung

$$\frac{v_2}{v_1 + v_2} = \frac{1}{1 + \frac{v_1}{v_2}} = \frac{1}{1 + \frac{p_1 d_2}{p_2 d_1}} \tag{3}$$

zu setzen ist und den relativen Volumanteil bezeichnet, welcher der zweiten Flüssigkeit in der Mischung zukommt. Der Verlauf der Grösse D_v lässt sich hiernach leicht übersehen. Während $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ zwischen 0 und 1 variiert, d. h. alle Mischungsverhältnisse zwischen den reinen Bestandteilen annimmt, ändert sich D_v von $D_v = d_1$ bis $D_v = d_2$; und da die Gleichung (2) das Gesetz der geraden Linie darstellt, so liegen die Werte für D_v, bezogen auf die Abscissenwerte $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$, in der geraden Verbindungslinie von d_1 nach d_2.

Der grosse Vorteil einer solchen graphischen Darstellungsweise von D_v besteht darin, dass selbst die geringste durch Mischung bewirkte Änderung des Volumens sich durch eine Abweichung der beobachteten Dichten (D) von der geraden Linie bemerkbar macht. Nur für die Endwerte fällt die beobachtete Dichte

$$D = \frac{p_1 + p_2}{V}, \tag{4}$$

unter V das wirkliche Volumen verstanden, mit den Endpunkten d_1 und d_2 der geraden Linie D_v zusammen, während die zwischen den Endpunkten liegenden Werte in einer Kurve liegen, die der Abscissenaxe entweder die konkave oder die konvexe Seite zuwendet. In dem ersten Fall ist Kontraktion ($D > D_v$), im zweiten Falle Dilatation ($D < D_v$) vorhanden. Betrachten wir die Dilatation als negative Kontraktion, so stellt der Ausdruck

$$C = v_1 + v_2 - V \tag{5}$$

die Änderung dar, welche die Summe der Volumina v_1 und v_2 durch Mischung erlitten hat. Ersetzen wir hier V vermöge (1) und (4) durch

$$V = (v_1 + v_2)\frac{D_v}{D}, \tag{6}$$

so ergiebt sich für C:

$$C = (v_1 + v_2)\frac{D - D_v}{D}. \tag{7}$$

Um endlich einen numerischen Vergleich der bei verschiedenen Mischungsverhältnissen eintretenden Kontraktion zu ermöglichen, ist es nötig, dieselbe stets auf die Volumeinheit zu beziehen.

Verringert sich aber $v_1 + v_2$ um C, so verringert sich die Volumeinheit um

$$c = \frac{D - D_v}{D}, \tag{I}$$

woraus sich des weiteren ergiebt, dass der Quotient aus hypothetischer und beobachteter Dichte dem wirklichen Volumen $1 - c$ gleichkommt.

Gehen wir nun zu einer näheren Betrachtung des Ausdruckes (I) über, so ist zunächst ersichtlich, dass derselbe für die reinen Mischungsbestandteile gleich Null ist, und dass er für die mittleren Mischungsverhältnisse einen um so grösseren Wert annimmt, je mehr D von D_v abweicht. Trägt man also $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ als Abscissenwerte, c als Ordinatenwerte auf, so ergiebt sich eine stetig verlaufende Kurve, die mit Null anfängt und mit Null endigt und bei einem mittleren Mischungsverhältnis ein Maximum aufweist. Je nachdem Kontraktion oder Dilatation vorliegt, ist c grösser oder kleiner als Null, und es liegt also die Kontraktionskurve oberhalb oder unterhalb der Abscissenaxe.

Ein Blick auf die in Tafel I verzeichneten Kontraktionskurven der von mir untersuchten oder berechneten Mischungen zeigt ferner, dass die Lage des Maximums bei verschiedenen Flüssigkeitsgemischen verschieden ist; so tritt bei Mischungen aus Alkohol und Wasser das Kontraktionsmaximum ein, wenn die Volumina im Verhältnis 3 : 2 gemischt sind; bei Äther und Benzol, wenn die Volumina sich wie 1 : 3 verhalten.

Die grössten Volumänderungen treten ein beim Lösen fester Salze in Wasser. Es findet sowohl Kontraktion als Dilatation statt. Weit geringer als bei Salzlösungen ist die Volumkontraktion, die in der Regel bei Flüssigkeitsgemischen eintritt. Äusserst klein ist die Kontraktion bei Mischungen von Äther mit Alkohol, Äther mit Benzol, u. s. w., doch ist dieselbe immerhin so gross, dass sie nicht vernachlässigt werden darf. Die Dilatation bei Flüssigkeitsgemischen ist eine weniger häufige Erscheinung. Dieselbe wurde beispielsweise bei Gemischen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigsäure etc. beobachtet.

Es kann die Frage entstehen, ob es nicht Flüssigkeiten gebe, die sich ohne Volumänderung mischen. Anschütz[1]) giebt zwei Flüssigkeiten an, Acetylentetrabromid und Vinyltribromid, die sich nach Angabe ohne merkliche Kontraktion mischen. Rechnet man aus den angeführten Werten für die spezifischen Gewichte der Mischungen die zugehörigen hypothetischen Dichten D_v, sowie die Kontraktionswerte aus, so

[1]) Anschütz, Lieb. Ann. **221.**

findet man eine zwar geringe, aber doch stetige Kontraktion, wie aus der in Tabelle 1 enthaltenen Daten c hervorgeht,

Tabelle 1 (Anschütz).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	D_v	$\frac{D-D_v}{D}$
0	2·6107	2·6107	0
0·45579	2·7617	2·7602	0·00055
0·7252	2·8596	2·8570	0·00093
0·7308	2·8602	2·8591	0·00040
1	2·9629	2·9629	0

die im Vergleich zu den weiter unten mitgeteilten Zahlen als sehr klein zu betrachten ist.

Noch geringer scheint die Volumänderung beim Lösen von festem Rohrzucker in Wasser zu sein, und man ist über die Art der Volumänderung noch im Zweifel. Nach Kanonnikoff[1]) tritt vorwiegend Kontraktion, nach Obermayer[2]) Dilatation ein (cfr. Tabellen 2 und 3).

Tabelle 2 (Kanonnikoff).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	D_v	t^0
0	0·99827	0·99827	20·0
0·0642	1·0229	1·0226	20·0
0·087	1·0312	1·0317	20·0
0·1148	1·0427	1·0425	20·4
0·1500	1·0581	1·0575	23·2
1	1·594	1·594	—

Tabelle 3 (Obermayer).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	D_v	t^0
0	0·9978	0·9978	
0·10	1·0363	1·0366	22·2°
0·20	1·0784	1·0785	
0·30	1·1243	1·1240	
1	1·594	1·594	

Die Unterschiede zwischen D und D_v sind, wie aus den Tabellen (2) und (3) hervorgeht, sehr klein und bald positiv, bald negativ.

Ich habe noch kurz den Fall zu erwähnen, wo beim Vermischen zweier Flüssigkeiten teilweise Kontraktion, teilweise Dilatation eintritt. Ich fand diese eigentümliche Erscheinung bei Mischungen von Alkohol mit Benzol. Dieselben zeigen bis zu einem mittleren Konzentrationsgrade eine schwache Kontraktion, von da ab eine geringe Dilatation. Das Resultat erschien mir anfangs zweifelhaft, da infolge der starken Verdunstung des Benzols in der Dichtebestimmung grössere Beobachtungsfehler vorkommen konnten. Ich fand jedoch bei einer zweiten Beobachtungsreihe mit Alkohol und Benzol genau denselben Fall (cfr. Tabellen 3a und 3b).

[1]) Kanonnikoff, Journ. f. prakt. Chem (2) **31**.
[2]) Obermayer, Wien. Ak. Ber. **61**, II, 797.

Tabelle 3a $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	$\frac{D-D_v}{D}$
0	0·79350	0
0·20183	0·80980	+0·00041
0·40757	0·82689	+0·00056
0·51532	0·83558	+0·00004
0·61723	0·84414	−0·00039
0·76537	0·85744	−0·00032
1	0·87953	0

Tabelle 3b (Buchkremer).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	$\frac{D-D_v}{D}$
0	0·79302	0
0·21124	0·81063	+0·00056
0·52859	0·83561	−0·00022
0·79096	0·86043	−0·00015
1	0·88140	0

Diese Beobachtung steht übrigens nicht vereinzelt da. Meissner und Ure fanden dieselbe Erscheinung bei Mischungen aus Wasser und einer verdünnten Ammoniakflüssigkeit; Bussy und Buignet führten einen ähnlichen Fall für Alkohol-Chloroform-Mischungen an.

Eine graphische Aufzeichnung des Falles, wo zuerst Kontraktion, dann Dilatation der gemischten Volumina stattfindet, ergiebt, dass die Kontraktionskurve die Abscisse in dem Punkte durchschneidet, wo ein Übergang von Kontraktion zu Dilatation stattfindet. Für Flüssigkeitsgemische der letztbesprochenen Art giebt es also in der That ein Mischungsverhältnis, wo die Mischung der Volumina ohne die geringste Volumänderung vor sich geht.

II. Über den Zusammenhang zwischen der Änderung des Brechungsvermögens und der Volumänderung bei Flüssigkeitsgemischen.

Dem S. 163 für die Kontraktion der Volumeinheit entwickelten Ausdrucke

(I) $$C = \frac{D - D_v}{D}$$

stellt Herr Pulfrich einen analog gebildeten Ausdruck für das sogenannte Brechungsvermögen $\mathfrak{N} = n - 1$ gegenüber, nämlich

(II) $$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}},$$

in welchem $\mathfrak{N}_v$ das aus den Volumbestandteilen nach der Mischungsformel berechnete Brechungsvermögen

(8) $$\mathfrak{N}_v = \frac{\mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2}{v_1 + v_2} = \mathfrak{N}_1 + (\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1)\frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

bedeutet.

Bezogen auf die Abscissenwerte $\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ ist $\mathfrak{N}_v$ bei graphischer Auf-

zeichnung, ebenso wie unser früheres D_v, durch die gerade Verbindungslinie zwischen $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ dargestellt.

Unter der Voraussetzung, dass, wenn eine Volumänderung beim Mischen nicht stattfindet, hiermit auch die Veranlassung für eine Abweichung des beobachteten Brechungsvermögens $\mathfrak{N}$ von dem hypothetischen Brechungsvermögen $\mathfrak{N}_v$ fortfalle, und unter der Voraussetzung ferner, dass für den Sinn und die Stärke der Abweichung der Grösse $\mathfrak{N}$ von $\mathfrak{N}_v$ lediglich die Grösse der Kontraktion bezw. Dilatation massgebend sei, hat Pulfrich folgende drei Sätze aufgestellt, welche die zwischen den beiden Ausdrücken (I) und (II) geltenden Beziehungen ausdrücken sollen:

1) „Zwischen der Kontraktion des Brechungsvermögens und der Kontraktion des Volumens besteht folgende Beziehung:

$$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}} = a \frac{D - D_v}{D} \tag{III}$$

mit einer Annäherung, welche über die bisherigen Resultate weit hinausreicht."

2) „Die beiden Ausdrücke (I) und (II) haben stets das gleiche Vorzeichen."

3) „Für Substanzen mit schwacher Dispersion wird die Konstante a von einem Wechsel der Farbe wenig oder gar nicht berührt. Stark dispergierende Substanzen zeigen eine stetige Zu- oder Abnahme der Konstante vom roten zum blauen Ende des Spektrums."

Zur Illustration dieser Sätze hat Pulfrich in seiner oben erwähnten Veröffentlichung nur ein Beispiel mitgeteilt, nämlich die Berechnung der von Wüllner herrührenden Messungen an Gemischen von Alkohol mit Schwefelkohlenstoff. Ich habe diese Beobachtungsreihe der Vollständigkeit halber weiter unten ebenfalls mit aufgenommen.

Des Weiteren hat Herr Pulfrich die Relation (III) durch Umformung in eine solche Gestalt zu bringen versucht, dass man sie mit der Biot-Aragoschen Gleichung direkt vergleichen kann. Bekanntlich hat diese Gleichung bisher dazu gedient, den Brechungsindex einer Mischung aus den Bestandteilen zu berechnen, wodurch aber nur in wenigen Fällen eine Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt wurde.

Aus der Beziehung (III) folgt nämlich

$$\mathfrak{N}(1 - ac) = \mathfrak{N}_v \tag{9}$$

Nun ist nach (8)

$$\mathfrak{N}_v(v_1 + v_2) = \mathfrak{N}_1 v_1 + \mathfrak{N}_2 v_2 \tag{10}$$

oder:

$$\mathfrak{R}_v \frac{p_1 + p_2}{D_v} = \mathfrak{R}_1 \frac{p_1}{d_1} + \mathfrak{R}_2 \frac{p_2}{d_2}. \tag{11}$$

Da ferner

$$D_v = D(1 - c) \tag{12}$$

ist, so folgt aus (9) und (12)

$$\frac{N-1}{D} \frac{1 - \alpha c}{1 - c} (p_1 + p_2) = \frac{n_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{n_2 - 1}{d_2} p_2. \tag{IIIa}$$

Diese Gleichung ist identisch mit der in (III) gegebenen Relation. Man sieht aber sofort, dass diese Gleichung mit der alten Biot-Aragoschen Formel übereinstimmt, wenn der Faktor

$$\frac{1 - \alpha c}{1 - c} = 1$$

wird, d. h. wenn entweder $c = 0$ oder $\alpha = 1$ ist. Somit lässt sich die Biot-Aragosche Formel mit um so grösserer Genauigkeit anwenden, je näher c an der Null und α an der Einheit liegt; sie wird dagegen um so unzulänglicher, je weniger diese Bedingungen erfüllt sind. Es tritt dies aus den weiter unten folgenden Berechnungen der einzelnen Beobachtungsreihen, bei denen sowohl die Abweichungen der Formel (III) bezw. (IIIa) von der Erfahrung als auch die der alten Biotschen Formel mitgeteilt sind, in jedem einzelnen Falle deutlich hervor.

Pulfrich hat die obigen Sätze noch auf Fälle ausgedehnt, die in keinem direkten Zusammenhang mit der durch Mischung von zwei Flüssigkeiten hervorgehenden Volumänderung stehen und sich auf die durch Temperaturänderung hervorgehende Dichtigkeitsänderung einer Flüssigkeit beziehen. Dabei wird die Voraussetzung gemacht, dass man eine Flüssigkeit von bestimmter Temperatur als das Resultat der Mischung eines bestimmten Volumens der Flüssigkeit von höherer mit einem bestimmten anderen Volumen derselben Flüssigkeit von niederer Temperatur auffassen könne. Die betreffenden Volumina lassen sich für jede zwischen den beiden Endtemperaturen gelegene Temperatur aus den spezifischen Wärmen berechnen, und man gelangt hier zu entsprechenden Ausdrücken (I) und (II), wie oben für die Mischung von zwei verschiedenen Flüssigkeiten. Die bezüglichen an Wasser zwischen 0° und 100° resp. — 79° und 100°, an Alkohol zwischen — 7·85° und 76·34° und an Schwefelkohlenstoff zwischen — 20° und 40° vorgenommenen Prüfungen der Beziehung (III) haben zu einer überraschend grossen Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung geführt. Im einzelnen muss dieserhalb auf die erwähnte Arbeit verwiesen werden, da von einer derartigen Ausdehnung der Formel (III) in der gegenwärtigen Arbeit Abstand genommen wird.

III. Prüfung der Beziehung zwischen der Kontraktion des Volumens und der Kontraktion des Brechungsvermögens.

Die Prüfung der Formel

$$\frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}} = \alpha \frac{D - D_v}{D}$$

lässt sich zunächst in der Weise durchführen, dass man für jedes Mischungsverhältnis den Quotienten α der bezüglichen Kontraktionen berechnet und dann den Mittelwert aus sämtlichen Konstanten α dazu benutzt, die eine Kurve aus der anderen durch Multiplikation mit α herzuleiten. Da aber die beigefügte Figurentafel über den proportionalen Verlauf der einzelnen Kurven einen besseren Überblick gestatten, als dies Tabellen zu thun vermögen, so habe ich von einem numerischen Vergleich der so zurück berechneten Werte für $\frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$ mit den beobachteten Abstand genommen. Für die Beurteilung der Genauigkeit und des Einflusses der Fehlerquellen ist es nämlich vorteilhafter, aus dem gefundenen Mittelwert für α und aus der Grösse $c = \frac{D - D_v}{D}$ die Brechungsindices N selbst, und zwar mit Hilfe der Gleichung

$$N = \frac{N_v - \alpha c}{1 - \alpha c} \tag{13}$$

zu berechnen und diese dann den beobachteten gegenüberzustellen. Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung dürfen alsdann die möglichen Beobachtungsfehler nicht erheblich übersteigen.

Bevor ich zur Besprechung der erhaltenen Resultate übergehe, muss ich noch kurz das Beobachtungsverfahren angeben, nach welchem die von mir ausgeführten Beobachtungen erledigt wurden.

Da es bei der vorliegenden Arbeit auf eine absolute chemische Reinheit der Bestandteile weniger ankommt, so habe ich zu meinen Beobachtungen die im Handel käuflichen Substanzen verwandt. Nur die Essigsäure wurde als chemisch rein aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen. Dieselbe wurde mehrere Male umkrystallisiert und zeigte eine Erstarrungstemperatur von 16,5° C.

Zunächst wurde der Prozentgehalt der zu untersuchenden Gemische mit einer schnell arbeitenden Wage bestimmt, die 1 cg mit absoluter Genauigkeit zu wägen gestattete und eine Schätzung bis auf 5 mg zuliess. Wie aus den angestellten Fehlerrechnungen hervorging, beeinflusste der bei den Wägungen begangene Fehler kaum die 5. Dezimale der Dichte sowohl wie des Brechungsexponenten.

Die spezifischen Gewichte wurden mit einem feinen Sprengel-

schen Pyknometer bei einer Temperatur von genau 20° C. ermittelt. Auf genau dieselbe Temperatur beziehen sich auch die beobachteten Brechungsindices. Das mit der Flüssigkeit gefüllte Pyknometer wurde in ein grosses Wasserbad von konstanter Temperatur gebracht. Nachdem man sich durch beständiges Rühren davon überzeugt hatte, dass innen und aussen die gleiche Temperatur herrschte, wurde das Pyknometer herausgenommen, getrocknet und auf einer Staudingerschen Wage gewogen, welche noch $^1/_{10}$ mg genau zu wägen gestattete. Dieser Versuch wurde in der Regel zwei- bis dreimal wiederholt. Die Resultate wichen bei den meisten Flüssigkeiten erst in der 5. Dezimale von einander ab; nur bei den sehr flüchtigen Substanzen, wie Mischungen aus Äther und Benzol u. a. kamen Differenzen von 1 bis 2 Einheiten der 4. Dezimale vor.

Zu der Bestimmung der Brechungsexponenten — ich beschränkte mich lediglich auf Natronlicht — diente mir das Pulfrichsche Flüssigkeitsrefraktometer[1]), dessen Handhabung keine weiteren Schwierigkeiten bot. Der Hohlcylinder des Apparates wurde vor jedem Versuche vorsichtig gereinigt und dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt. Der Apparat stand in einem Raume, der ca. 18—20° C. zeigte. Die Temperatur der Flüssigkeit, die auf etwas mehr als 20° C. gebracht wurde, liess sich an einem in die Flüssigkeit getauchten feinen Thermometer messen. Dieses diente zugleich als Rührer. Mit Benutzung der dem Apparat beigegebenen Tabelle wurde sodann aus einer Anzahl Messungen in der Nähe von 20° C. der Brechungsexponent für genau 20° ermittelt. Die vorkommenden Fehler betragen in maximo 5 bis 6 Einheiten der 5. Dezimale des Brechungsindex. Nimmt man dazu den aus einer fehlerhaften Bestimmung des Prozentgehaltes herrührenden Fehler, so wird der für das betreffende Mischungsverhältnis angegebene Brechungsexponent wohl auf 1 Einheit der 4. Dezimale von N als sicher zu betrachten sein.

Um dem Einfluss der Verdunstung in etwas vorzubeugen, wurden die Gemische in Fläschchen mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt und meistens sofort nach ihrer Herstellung der Untersuchung unterworfen.

Tabellarische Übersicht der Resultate.

Im folgenden ist bei jeder Tabelle der Name des Beobachters[2]) angegeben. Es bezeichnet zunächst:

[1]) Zeitschrift für Instrumentenkunde 1888, S. 47.

[2]) Deville, Ann. de chim. et de phys. **3,** 5. van der Willigen, Arch. Mus. Teyl. I, II, III. Landolt, Pogg. Ann. **123.** Wüllner, Pogg. Ann. **133.** Forthomme, Ann. de chim. et de phys. **3,** 60.

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ den aus dem Mischungsverhältnis berechneten Prozentgehalt der zweiten Flüssigkeit in Gewichtsteilen.

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$ bedeutet denjenigen Volumanteil, welchen die zweite Flüssigkeit an der Volumeinheit vor der Mischung genommen hat. Der übrigbleibende Teil, oder $\frac{v_1}{v_1 + v_2}$ ist dann der der ersten Flüssigkeit zukommende Anteil.

D bezeichnet das beobachtete spezifische Gewicht, N den beobachteten Brechungsindex.

Der dem Zeichen N unten rechts angefügte Buchstabe giebt die Linie des Fraunhoferschen Spektrums an, für welche der Brechungsexponent bestimmt ist. — t bedeutet die Temperatur, bei welcher sowohl D als N für die ganze Beobachtungsreihe durch direkte Beobachtung oder durch Interpolation gefunden sind.

Zum Vergleich zwischen Beobachtung und Rechnung ist für alle Mischungsverhältnisse der Quotient α angegeben und am Ende der Kolumne der Mittelwert gebildet.

Δ endlich giebt den Unterschied zwischen den beobachteten und den aus Gleichung (13) berechneten Brechungsindices, während

$\Delta_{\alpha=1}$ die Abweichung der früheren Biotschen Formel von der Erfahrung illustrieren soll.

Wir beginnen die folgende Zusammenstellung mit einem der interessantesten Beispiele.

1. Wasser und Schwefelsäure (van der Willigen).

Tabelle 4. $t = 18{\cdot}3°$.

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D beob.	N_D beob.	$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·9987	1·33327	0	0	—	0	0
0·00109	0·000637	0·9992	1·33332	0	0	—	0	0
0·00166	0·000968	0·9994	1·33335	0	0	—	0	0
0·04876	0·02902	1·0278	1·33862	0·00496	0·00715	1·44	+ 38	+ 44
0·17304	0·1065*	1·1102	1·35219	0·01928	0·02317	1·20	+ 1	+ 11
0·20784	0·13268	1·1333	1·35630	0·02197	0·02703	1·23	+ 8	+ 68
0·25478	0·16550*	1·1661	1·36199	0·02624	0·03318	1·26	+ 44	+ 131
0·32927	0·22255	1·2202	1·37009	0·03081	0·03877	1·26	+ 45	+ 138
0·42422	0·30049	1·2941	1·38084	0·03653	0·04521	1·24	+ 26	+ 158
0·51645	0·38377	1·3719	1·39131	0·04081	0·04927	1·21	— 21	+ 136
0·61524	0·4800*	1·4598	1·40308	0·04411	0·05294	1·20	— 33	+ 195
0·69670	0·57246	1·5428*	1·41406*	0·0460	0·0550	1·21	— 27	+ 216
0·78720	0·67926	1·6327*	1·42466	0·0445	0·05367	1·20	— 28	+ 292
0·89049	0·82621	1·7440	1·43596	0·03578	0·04415	1·23	+ 23	+ 271
0·93994	0·89543	1·7870	1·43807	0·02720	0·03280	1·21	— 17	+ 265
0·97318	0·95440	1·8111	1·43669	0·01303	0·01602	1·23	+ 5	+ 192
1	1	1·8252	1·43426	0	0	— α=1·22	0	0

Unter allen der Untersuchung unterworfenen Mischungen haben die Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure die weitaus grösste Kontraktion des Volumens und des Brechungsvermögens ergeben. Die Beobachtungsreihe rührt her von van der Willigen. Da für die reine Schwefelsäure weder das spezifische Gewicht noch der Brechungsindex angegeben ist, und da ferner der Prozentgehalt des als konzentrierteste Mischung angeführten Flüssigkeitsgemisches ungenau ist (wie aus den Angaben von van der Willigen hervorgeht), so habe ich die nächst konzentrierteste 91·246 prozentige Schwefelsäure als zweiten Endpunkt der Beobachtungsreihe angenommen und hiernach die übrigen Gewichtsteile umgerechnet.[1])

Bei den Gemischen von Wasser mit Schwefelsäure tritt der interessante Fall ein, dass für die konzentrierten Gemische der Brechungsindex grösser wird als für die reine Schwefelsäure. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch beim Verlauf der Dichte[2]); in unserer Tabelle lässt sie sich jedoch nicht zeigen, weil die von van der Willigen verwandte Schwefelsäure nicht genau 100prozentig war. Doch ist dies nur von nebensächlicher Bedeutung. Wie ein Blick auf die Kurven in Fig. (3) und (4) zeigt, fällt das Maximum der Volumkontraktion nahezu mit dem Maximum der Kontraktion des Brechungsvermögens zusammen. Dass dies im vorliegenden Falle nicht vollständig geschieht, und dass infolgedessen der Quotient α nur als angenähert konstant zu betrachten ist, ist wahrscheinlich durch ein fehlerhaftes Bestimmen der Dichte bedingt, indem van der Willigen oft für eine und dieselbe Mischung vor und nach ihrer Untersuchung im Prisma ganz voneinander abweichende Dichten gefunden hat. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Brechungsindices darf immerhin als eine gute bezeichnet werden, wenn man mit den angegebenen Differenzen $\Delta_{\alpha=1}$ die enormen Werte vergleicht, welche die frühere Mischungsformel im vorliegenden Falle ergeben hat. Dort besitzen alle Differenzen das positive Vorzeichen, ihr Betrag steigt für höhere Konzentrationsgrade bis zu 3 Einheiten der 3. Dezimale. Dass in vorliegendem Falle und bei der folgenden Versuchsreihe an Essigsäure und Wasser die erste Hälfte der nach obiger Formel berechneten Indices entgegengesetztes Vorzeichen für die Differenzen Δ aufweist wie die zweite Hälfte, mag vielleicht in einer fehlerhaften Bestimmung der Brechungsindices und der Dichten

[1]) Einzelne durch graphische Interpolation korrigierten Werte sind in den Tabellen durch ein Sternchen angedeutet.

[2]) Gerlach, l. c.

der beiden reinen Bestandteile liegen; denn es ist klar, dass ein an den Endpunkten begangener Fehler auf den Verlauf der Kontraktionen, auf die Konstante α und demzufolge auch auf die Differenzen in der gedachten Weise einen Einfluss auszuüben vermag. Es liesse sich durch passende Verschiebung der Endpunkte innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen natürlich die Konstanz der Quotienten α leicht erzielen.

2. Wasser und Essigsäure (Buchkremer).

Tabelle 5. $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·99827	1·33313	0	—	0	0	0
0·05216	0·04971	1·0058	1·33684	0·00567	0·00519	0·92	— 37	+ 10
0·09727	0·09291	1·0122	1·34012	0·00929	0·00976	1·05	— 5	+ 26
0·14944	0·14339	1·0196	1·34380	0·01402	0·01454	1·04	— 36	+ 34
0·20207	0·19401	1·0268	1·34741	0·01841	0·01903	1·03	— 50	+ 38
0·26213	0·25242	1·0342	1·35138	0·02254	0·02356	1·04	— 52	+ 54
0·32124	0·31029	1·0409	1·35522	0·02603	0·02767	1·06	— 45	+ 78
0·37398	0·36219	1·0464	1·35843	0·02867	0·03066	1·07	— 43	+ 97
0·43491	0·42250	1·0520	1·36209	0·03080	0·03386	1·10	— 9	+ 137
0·45696	0·44431	1·0545	1·36362	0·03205	0·03556	1·11	— 1	+ 158
0·51029	0·49762	1·0583	1·36590	0·03232	0·03583	1·11	— 3	+ 132
0·56242	0·54991	1·0619*	1·36858	0·03310	0·03722	1·12	+ 19	+ 160
0·61947	0·60745	1·0653	1·37113	0·03322	0·03769	1·13	+ 32	+ 168
0·67046	0·65968	1·0676	1·37313	0·03288	0·03733	1·13	+ 33	+ 174
0·72222	0·71194	1·0693	1·37496	0·03189	0·03651	1·14	+ 8	+ 177
0·79282	0·78437	1·0699	1·37664	0·02888	0·03321	1·15	+ 45	+ 160
0·84511	0·83828	1·0694	1·37722	0·02581	0·02905	1·12	+ 16	+ 125
0·88519	0·87994	1·0674	1·37717	0·02202*	0·02458	1·12	+ 6	+ 100
0·92536	0·92177	1·0637	1·37640	0·01655	0·01857	1·10	— 8	+ 66
1	1	1·0502	1·37265	0	0	—	0	0
						$\alpha = 1·11$		

Wasser und Essigsäure (Landolt).

Tabelle 6. $t = 19°$.

$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_β	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0·99846	1·33722	0	0	—	0	0
0·1	1·0143	1·34548	0·01015	0·01190	1·17	+ 11	+ 61
0·2	1·0278	1·35266	0·01790	0·02027	1·13	— 6	+ 85
0·3	1·0403	1·35959	0·02442	0·02761	1·11	— 11	+ 116
0·4	1·0508	1·36556	0·02903*	0·03217	1·11	— 37	+ 117
0·5	1·0589	1·37090	0·03133	0·03491	1·11	— 33	+ 137
0·6	1·0653	1·37560*	0·03201	0·03600	1·12	— 22	+ 60
0·7	1·0696	1·37972	0·03076	0·03550	1·15	+ 14	+ 186
0·8	1·0707	1·38249	0·02671	0·03163	1·18	+ 45	+ 193
0·9	1·0675	1·38292	0·01864	0·02191	1·17	+ 24	+ 128
1	1·0530	1·37868	0	0	—	0	0
					$\alpha = 1·14$		

Bei den Gemischen aus Wasser und Essigsäure ist die Kontraktion etwas geringer als bei Wasser und Schwefelsäure; ferner liegt der Quotient α näher an der Einheit. Demnach liefert die Anwendung der alten Mischungsformel etwas bessere Resultate. Immerhin betragen die Differenzen in der Nähe des Kontraktionsmaximums nahezu 2 Einheiten der 3. Dezimale. Da die Mischungsformel für die konzentrierteren Gemische sich in besonders auffälliger Weise als unzulänglich erweist, so glaubte Damien[1]), dass bei höheren Konzentrationsgraden chemische Verbindungen aufträten, und dass hier von eigentlichen Flüssigkeitsgemischen nicht mehr die Rede sein könne. Wie aber aus der vorliegenden Berechnung hervorgeht, nehmen die fraglichen Mischungen hier gar keine Sonderstellung gegenüber den anderen Mischungen ein, und es ist nicht einzusehen, weshalb gerade hier chemische Verbindungen vor sich gehen sollen. Die erste der für Essigsäure und Wasser angegebene Tabelle 5 bezieht sich auf meine eigenen, die Tabelle 6 auf die Landoltschen Messungen. Der Quotient α ist in beiden Fällen nahezu gleich.

3. Benzol und Essigsäure (Buchkremer).

Tabelle 7. $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·87953	1·50001	0	0	—	0	0
0·20258	0·17544	0·9043	1·47301	−0·00575	−0·00975	1·69	+ 7	− 192
0·32368	0·28614	0·9204	1·45704	−0·00869	−0·01444	1·66	+ 37	− 253
0·40095	0·35921	0·9320	1·44693	−0·00993	−0·01687	1·70	+ 18	− 248
0·50012	0·45591	0·9475	1·43409	−0·01055	−0·01808	1·71	+ 12	− 327
0·59998	0·55678	0·9649	1·42148	−0·01015	−0·01805	1·78	+ 19	− 331
0·70118	0·66276	0·9847	1·40872	−0·00946	−0·01683	1·78	− 15	− 348
0·89982	0·88499	1·0260	1·38445	−0·00390	−0·00741	1·90	− 17	− 147
1	1	1·0505	1·37265	0	0	—	0	0
						$\alpha = 1·74$		

Bei Benzol und Essigsäure tritt eine Dilatation des Volumens ein; in den Figuren (3) und (4) liegen deshalb die Kurven unterhalb der Abscissenaxe. Diese Flüssigkeitsgemische zeigen deutlich, dass für die Grösse der Abweichungen der alten Formel von der Wirklichkeit die Grösse der Kontraktion allein nicht entscheidend ist, sondern dass dies namentlich noch davon abhängt, wie weit sich α von der Einheit entfernt. Im vorliegenden Fall findet ein bedeutendes Abweichen des Quotienten α von der Einheit statt, und infolgedessen tritt auch die

[1]) Damien, Inaug.-Diss. Paris 1881.

Unzulänglichkeit der Biot-Aragoschen Formel stark hervor; nach der neuen Beziehung erhalten die Differenzen Δ Werte, die den Beobachtungsfehlern sehr nahe liegen.

4. Äther und Alkohol (Buchkremer).

Tabelle 8. $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·72078	1·35360	0	0	—	0	0
0·20710	0·19180	0·73893	1·35715	0·00570	0·00551	0·97	+ 31	— 45
0·40014	0·37741	0·75412	1·35931	0·00783	0·00720	0·92	+ 28	— 82
0·61175	0·58876	0·76936	1·36067	0·00750	0·00613	0·82	— 1	— 112
0·78850	0·77207	0·78107	1·36122	0·00531	0·00343	0·65	— 33	— 112
1	1	0·793495	1·36186	0	0	—	0	0
						$\alpha = 0·84$		

Bei den Gemischen aus Äther und Alkohol giebt die Biot-Aragosche Formel wieder bessere Resultate, weil die Kontraktion des Volumens eine sehr geringe ist und gleichzeitig α, diesmal kleiner als 1, noch in der Nähe von der Einheit liegt.

5. Äther und Benzol (Buchkremer).

Tabelle 9. $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·72078	1·35360	0	0	—	0	0
0·21059	0·17940	0·75299	1·38227	0·00506	0·00630	1·25	— 63	+ 51
0·40365	0·35679	0·78227	1·40985	0·00620	0·00984	1·58	+ 4	+ 147
0·58949	0·54061	0·81100	1·43676	0·00543	0·00925	1·70	+ 32	+ 165
0·79662	0·76247	0·84440	1·46753	0·00306	0·00500	1·63	+ 11	+ 87
1	1	0·87953	1·49996	0	0	—	0	0
						$\alpha = 1·58$		

Hier ist zwar die Volumkontraktion sehr gering, aber der Quotient α weicht beträchtlich von der Einheit ab. Infolgedessen tritt auch hier die Unzulänglichkeit der Biot-Aragoschen Formel in frappanter Weise zutage. Beim ersten Gemisch dürften wohl grössere Beobachtungsfehler vorliegen.

6. Buttersäure und Essigsäure (Buchkremer).

Tabelle 10. $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·97225	1·39506	0	0	—	0	0
0·24108	0·22688	0·98841	1·38937	— 0·00215	— 0·00261	1·19	— 5	— 20
0·46763	0·44795	1·00564	1·38464	— 0·00249	— 0·00309	1·25	— 4	— 64
0·73971	0·72417	1·02878	1·37938	— 0·00147	— 0·00200	1·34	+ 5	0
1	1	1·05239	1·37446	0	0	—	0	0
						$\alpha = 1·28$		

Eine im Vergleich mit den früheren Mischungen ausserordentlich geringe Volumänderung zeigen die Gemische von Buttersäure mit Essigsäure (vergleiche auch die Tafel I). Diese Flüssigkeiten geben, in allen Verhältnissen gemischt, Dilatation für das Volumen sowohl als auch für das Brechungsvermögen. Da also $\frac{D-D_v}{D}$ sehr klein, und α im Mittel $=1{\cdot}28$ ist, so erweist sich die Mischungsformel als angenähert richtig. Für $\alpha=1{\cdot}28$ ist dagegen vollkommene Übereinstimmung vorhanden.

Tabelle 10a.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	N	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	
0	0·9608	1·3973	0	0	—	Landolt
0·5215	1·0061	1·3844	− 0·00067	− 0·00078	1·17	Landolt
1	1·0530	1·3720	0	0	—	Landolt

Das Landoltsche Präparat (Tabelle 10a) zeigt ebenfalls Dilatation, aber die Zahlenwerte sind viel kleiner als nach meinen Messungen. Es mag dies wohl daran liegen, dass die von Landolt benutzte Buttersäure chemisch reiner gewesen ist als die von mir benutzte, so dass ich vermute, dass keine Volumänderung bei diesem Gemische eintreten wird, wenn die beiden Bestandteile absolut chemisch rein sind.

7. Wasser und Propionsäure (Landolt).

Tabelle 11.

$t=20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·99827	1·33280	0	0	—	0	0
0·6727	0·6731	1·0256	1·38234	0·02908	0·03500	1·20	− 19	+ 231
0·7327	0·7331	1·0237	1·38502	0·02749	0·03330	1·21	− 7	+ 231
0·8044	0·8047	1·0202	1·38757	0·02440	0·02977	1·22	0	+ 213
0·8916	0·8918	1·0126	1·38933	0·01743	0·02214	1·27	+ 35	+ 187
1	1	0·9946	1·38652	0	0	—	0	0
						$\alpha=1{\cdot}22$		

Die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Indices sind für die Biotsche Mischungsformel sehr gross, während sie nach unserer Beziehung $\alpha=1{\cdot}22$ innerhalb der Beobachtungsfehler liegen.

8. Wasser und Chlorzinklösung (Wüllner).

Tabelle 12. $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·99827	1·33291	0	0	—	0	0
0·49995	0·33912	1·35037	1·40200	0·02296	0·02502	1·09	+ 66	+ 77
0·66652	0·50648	1·51068*	1·43063	0·02175	0·02218	1·02	+ 0	+ 7
0·79988	0·67227	1·66535	1·45802	0·01837	0·01766	0·96	— 50	— 29
1	1	1·94510	1·50699	0	0	—	0	0
						$\alpha = 1·02$		

Bei den Gemischen aus Wasser und einer konzentrierten Chlorzinklösung nimmt der Quotient α mit wachsendem Konzentrationsgrade bedeutend ab. Nimmt man das Mittel, so erhält man eine Abweichung von mehr als 6 Einheiten der 4. Dezimale. Die Übereinstimmung ist deshalb keine bessere als bei Anwendung der alten Mischungsformel. Vielleicht liegen bei dem ersten Gemische grössere Beobachtungsfehler vor.

9. Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Wüllner).

Tabelle 13. $t = 20°$.

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_β	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·79628	1·36676	0	0	—	0	0
0·50766	0·39386	0·97177	1·47039	—0·00880	—0·0191	2·17	+ 33	+ 480
0·68034	0·57289	1·05425	1·52081	—0·00922	—0·0187	2·03	— 27	+ 490
0·79818	0·71135	1·12167	1·56279	—0·00720	—0·0143	1·98	— 44	+ 394
1	1	1·26354	1·65268	0	0	—	0	0
						$\alpha = 2·088$		

Die Gemische aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff bieten ein doppeltes Interesse, einmal weil dieselben eine regelmässig verlaufende Dilatation [1]), dann weil der eine Bestandteil, Schwefelkohlenstoff, eine sehr starke Dispersion zeigen. Auf den letzten Umstand werde ich im nächsten Abschnitt zurückkommen. Da der Quotient α beträchtlich von 1 abweicht, so liefert die Biot-Aragosche Formel sehr schlechte Resultate; die Differenzen erreichen sogar mehrere Einheiten der 3. Dezimale. Dagegen stimmen die aus dem Mittelwert von α berechneten Indices mit den beobachteten sehr gut überein. Da die Brechungsexponenten

[1]) Nach Wüllner zeigt das 3. Gemisch eine kleinere Dilatation als die übrigen Gemische. Dies beruht auf einem Rechenfehler. Der von Wüllner angewandte Ausdruck für die Dilatation $(D : D_v)$ ist für 0° beim 3. Gemische 1 : 1·0075 anstatt 1 : 1·00389.

von Alkohol und von Schwefelkohlenstoff stark von einander differieren, so glaubte Wüllner[1]), dass die Mischungsformel um so weniger anwendbar sei, je grösser die Differenz der Brechungsexponenten der Bestandteile ausfalle. Vergleicht man aber beispielsweise die Gemische von Wasser und Essigsäure mit denen von Wasser und Glycerin (Tabelle 27a), so ist die Differenz der Brechungsexponenten der Bestandteile bei den ersten Mischungen bedeutend kleiner als bei den letzten, und doch liefert die Mischungsformel weit schlechtere Resultate für Essigsäure und Wasser als für Wasser und Glycerin. Dass die Vermutung von Wüllner unzutreffend ist, ergiebt sich noch besser aus dem folgenden Gemisch von Holzgeist und Wasser.

10. Wasser und Holzgeist (Deville).

Tabelle 14.

$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	1·0000	1·3339	0	0	—	0	0
0·1	0·9829*	1·3380	0·0120	0·0112	0·91	0	+ 17
0·2	0·9709	1·3407*	0·0198	0·0175	0·88	− 2	+ 6
0·3	0·9576	1·3428	0·0263	0·0239	0·91	− 1	− 5
0·4	0·9429	1·3452	0·0316	0·0304	0·96	− 3	− 6
0·5	0·9262*	1·3462	0·0350	0·0326	0·93	+ 1	− 10
0·6	0·9072	1·3465*	0·0360	0·0330	0·92	+ 4	− 12
0·7	0·8848	1·3452	0·0325	0·0287	0·88	− 6	− 11
0·8	0·8619	1·3429	0·0240	0·0216	0·90	− 3	− 14
0·9	0·8371	1·3405	0·129	0·0144	1·12	+ 8	− 6
1	0·8070	1·3358	0	0	—	0	0
					$\alpha=0·91$		

Die Brechungsindices für Wasser und für Holzgeist sind nahezu einander gleich. Dagegen werden die Indices für die Mischungen grösser als für jeden der beiden Bestandteile. Nach der Mischungsformel berechnet, weichen die Brechungsexponenten von den beobachteten Werten um 6 bis 14 Einheiten der 4. Dezimale ab. Die Differenzen sind hier abweichend von den übrigen Tabellen in Einheiten der 4. Dezimale angegeben. Die Übereinstimmung wird besser, wenn man den für α erhaltenen Mittelwert 0·91 einsetzt. Man sieht also deutlich, wie ich bei der vorigen Versuchsreihe am Schluss erwähnte, dass die absolute Grösse der Differenz der Indices der Bestandteile keinen Einfluss auf die Anwendbarkeit der Mischungsformel ausübt.

[1]) Wüllner, Experimentalphys. II. 1883.

Salzlösungen.

Der im 2. Kapitel aufgestellte Satz, dass die Kontraktion des Volumens dasselbe Vorzeichen mit der Kontraktion des Brechungsvermögens hat, findet auch Anwendung auf die im Wasser gelösten festen Salze. Zwar lässt sich die Richtigkeit dieses Gesetzes nicht an allen Salzlösungen nachweisen, weil nicht für alle festen Salze der Brechungsexponent bekannt ist. Ich fand diese Relation bestätigt bei Chlornatrium, Chlorammonium, bei Weinsäure und Kaliumsulfat (cfr. Tabelle 15 und 16). Aber es zeigt sich, dass eine Proportionalität nicht in dem

Wasser und Chlornatrium (Buchkremer).

Tabelle 15. $t = 20°$.

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	D_v	N_D	N_v
0	0·99827	0·99827	1·33313	1·33313
0·01419	1·02250	1·01485	1·33835	1·33612
0·06520	1·09814	1·07445	1·35620	1·35125
0·12437	1·18440	1·14359	1·37564	1·35933
1	2·1666	2·1666	1·5438	1·5438

Wasser-Chlorammonium (Forthomme).

Tabelle 16. $t = 20°$.

$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	D_v	N_D	N_v
0	1·0000	1·0000	1·334	1·334
0·0294	1·0124	1·0147	1·338	1·343
0·0985	1·0321	1·0492	1·355	1·363
0·1805	1·0515	1·0902	1·370	1·387
1	1·5	1·5	1·625	1·625

Sinn besteht, wie wenn man Flüssigkeit mit Flüssigkeit mischt. Mit grosser Annäherung bleibt aber diese Proportionalität, welche durch die Beziehung (III) ihren Ausdruck findet, noch bestehen, wenn man statt des festen Körpers eine konzentrierte Lösung als zweiten Endpunkt der Beobachtungsreihe nimmt. Die übrigen Lösungen sind dann als Gemische dieser Lösung mit Wasser aufzufassen.

11. Wasser und Chlorammoniumlösung (van der Willigen).

Tabelle 17. $t = 26·30°$.

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	D	N_D	$\frac{D - D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·99677	1·33251	0	0	—	0	0
9·72	0·3752	1·02597	1·35098	0·00256	0·00231	0·90	0	+ 31
11·79	0·4577	1·03202	1·35495	0·00277	0·00254	0·92	+ 2	+ 36
14·51	0·5676	1·04004	1·36015	0·00290	0·00255	0·88	— 2	+ 32
19·68	0·7811	1·05399	1·36980	0·00182	0·00143	0·78	+ 2	+ 20
24·83	1	1·06757	1·37947	0	0	—	0	0
						α=0·90		

Als konzentrierteste Lösung ist die 24·83prozentige Chlorammoniumlösung angegeben. Bezieht man hierauf als zweiten Endpunkt die übrigen Lösungen, so findet eine geringe Kontraktion statt. Der Quotient α ist im Mittel gleich 0·9. Demnach lässt sich zwar die alte Mischungsformel angenähert anwenden, da die Differenzen in der 4. Dezimale bleiben; wendet man dagegen die Beziehung (III) an, so erhält man absolute Übereinstimmung.

12. Wasser und Natriumsulfatlösung (van der Willigen).

Tabelle 18. $t = 21{\cdot}80°$.

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·9978	1·33308	0	0	0
5·11	0·4632	1·0419	1·34013	− 0·00077	0	+ 25
6·80	0·6256	1·0596	1·34291	+ 0·00113	+ 0·00111	− 7
8·80	0·8243	1·0782	1·34571	+ 0·00016	+ 0·00023	− 8
9·55	0·9235	1·0852	1·34697	− 0·00193	− 0·00049	+ 15
10·50	1	1·0947	1·34831	0	0	0

Bei Natriumsulfat scheinen kleine Fehler in der Bestimmung des Prozentgehaltes vorzuliegen; denn die Zeichen von $\frac{D-D_v}{D}$ und $\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$ wechseln, während nach den zuverlässigen Beobachtungen von Gerlach[1]) eine stetige Kontraktion stattfindet. Da dieselbe sehr gering ist, so lässt sich mit grosser Annäherung die Mischungsformel anwenden.

13. Wasser und Natriumnitratlösung (van der Willigen).

Tabelle 19. $t = 22{\cdot}80°$.

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{R}-\mathfrak{R}_v}{\mathfrak{R}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·99761	1·33275	0	0	—	0	0
16·86	0·3109	1·11778	1·35183	0·00733	0·00773	1·05	− 12	+ 11
26·28	0·5166	1·19274	1·36289	0·00761	0·00818	1·07	− 7	+ 20
33·89	0·7042	1·25785	1·37210	0·00528	0·00621	1·18	+ 15	+ 32
39·14	0·8466	1·30618	1·37865	0·00283	0·00362	1·28	+ 19	+ 29
44·35	1	1·35774	1·38535	0	0	—	0	0
						$\alpha = 1{\cdot}10$		

Der Mittelwert der Quotienten liegt sehr nahe an 1, die Kontraktion ist sehr gering, also lässt sich mit der Biot-Aragoschen Formel ein gutes Resultat erzielen. Die Maximalabweichung beträgt 3·2 der 4. Dezimale.

[1]) Gerlach, l. c.

14. Wasser und Chlorcalciumlösung (van der Willigen).

Tabelle 20. $t = 25°$.

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·99737	1·33259	0	0	—	0	0
16·75	0·3332	1·14348	1·37392	0·01060	0·01203	1·13	− 12	+ 54
24·90*	0·5297	1·22407	1·39633	0·01120	0·01309	1·17	0	+ 93
31·79	0·7191	1·29697	1·41611	0·00808	0·00968	1·20	+ 11	+ 67
40·64	1	1·39945	1·44313	0	0	—	0	0
						$\alpha = 1·17$		

Für Lösungen von Chlorcalcium giebt die alte Mischungsformel weniger gute Resultate, weil die Kontraktion schon beträchtlicher ist. Doch überschreiten die Differenzen nicht 9 Einheiten der 4. Dezimale. Bei der Anwendung der neuen Beziehung (III) stimmen die beobachteten und berechneten Werte bis auf 1 Einheit der 4. Dezimale überein.

15. Wasser und Chlornatriumlösung (Buchkremer).

Tabelle 21. $t = 20°$.

Gew. %	$\frac{v_2}{v_1+v_2}$	D	N_D	$\frac{D-D_v}{D}$	$\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	α	Δ	$\Delta_{\alpha=1}$
0	0	0·99827	1·33313	0	0	—	0	0
1·396	0·04990	1·01051	1·33555	0·00292	0·00083	0·29	− 31	− 70
2·225	0·07812	1·01638	1·33715	0·00351	0·00145	0·33	− 4	− 49
3·018	0·10942	1·02250	1·33835	0·00379	0·00163	0·43	− 22	− 75
4·040	0·14689	1·02941	1·34017	0·00369	0·00215	0·58	− 2	− 51
13·148	0·50990	1·09814	1·35620	0·00361	0·00324	0·91	+ 44	+ 210
23·800	1	1·18440	1·37605	0	0	—	0	0
						$\alpha = 0·6$		

Bei den Chlornatriumlösungen nimmt der Quotient α mit wachsendem Konzentrationsgrade stetig zu. Nimmt man aus sämtlichen Quotienten das Mittel und wendet die neue Formel an, so ist dennoch eine gute Übereinstimmung vorhanden. Dagegen finden Abweichungen bis zur 3. Dezimale statt, wenn die Indices nach der Mischungsformel berechnet werden.

16. Wasser und Rohrzucker.[1])

Tabelle 22. a. (Kanonnikoff).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	N	N_v	t
0	1·3331	1·3331	20°
0·0642	1·3424	1·3426	20
0·0870	1·3460	1·3461	20
0·1148	1·3504	1·3505	20·4
0·1500	1·3561	1·3561	23·2
1	1·5643	1·5643	—

[1]) Die Dichten D und D_v siehe in Tabelle 2 und 3 S. 164.

b. (Obermayer).

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	N	N_v	t
0	1·3329	1·3329	22·2°
0·10	1·3476	1·3479	
0·20	1·3635	1·3642	
0·30	1·3808	1·3819	
1	1·5643	1·5643	

Nach den Beobachtungen von Kanonnikoff und Obermayer fällt der beobachtete Index N mit dem berechneten N_v fast zusammen. Dies entspricht dem bereits S. 164 erwähnten Fall, dass für die Lösungen des festen Rohrzuckers in Wasser die Volumänderung äusserst gering ist. Da der Brechungsindex des festen Rohrzuckers nicht von den genannten Beobachtern bestimmt ist, sondern den Landoltschen Tabellen entlehnt ist, so lassen sich betreffs Prüfung der Beziehung (III) keine sicheren Schlüsse ziehen.

17. Alkohol und Benzol (Buchkremer).

Tabelle 23.

$\frac{p_2}{p_1 + p_2}$	N	N_v	$\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$	$t = 20°$
0	1·36196	1·36196	0	
0·21124	1·38863	1·38885	— 0·00016	
0·52859	1·42808	1·43152	— 0·00199	
0·79096	1·46806	1·46902	— 0·00065	
1	1·50047	1·50047	0	

Wie aus der Tabelle 23 hervorgeht, fällt der Brechungsindex des ersten Gemisches mit dem berechneten N_v nahezu zusammen. Bei den übrigen Gemischen tritt eine äusserst kleine negative Kontraktion ein. Dasselbe ist der Fall für die Dichte (S. 165), nur dass für das 1. Gemisch eine Kontraktion des Volumens eintritt, während $\frac{\mathfrak{N} - \mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$ negativ ist. Wahrscheinlich ist diese kleine Unregelmässigkeit einer während der Beobachtungen eingetretenen Prozentgehaltveränderung zuzuschreiben, die sich infolge der starken Verdunstung des Benzols leicht erklären lässt.

Die weiteren Resultate.

Bei den bisherigen Berechnungen habe ich stets nur eine einzige Temperatur für eine ganze Beobachtungsreihe in Rücksicht gezogen, sowie bei den Brechungsexponenten jedesmal nur eine Farbe zur Prüfung der Formel (III) angewandt. Soll die Beziehung auf allgemeine Gültig-

keit Anspruch machen, so muss dieselbe für verschiedene Temperaturen und für jede beliebige Linie des Spektrums gelten. Was zunächst die Temperatur betrifft, so habe ich für je ein Gemisch von 3 Wüllnerschen Präparaten bei den Temperaturen 10°, 20°, 30° die spezifischen Gewichte und Brechungsindices berechnet und daraus die Werte für $\frac{D-D_v}{D}$ und $\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}$ ermittelt. Wie aus der Tabelle (24) hervorgeht, ändert sich die Kontraktion des Brechungsvermögens in demselben Sinne wie die Kontraktion des Volumens.

Tabelle 24. Wasser-Glycerin (Wüllner).

Temp.	$t = 10°$	$t = 20°$	$t = 30°$
$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	0·5000	0·5000	0·5000
$\frac{D-D_v}{D}$	0·00744	0·00660	0·00626
$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	0·00664	0·00609	0·00563
α	0·89	0·92	0·90

Alkohol-Glycerin (Wüllner).

Temp.	$t = 10°$	$t = 20°$	$t = 30°$
$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	0·66667	0·66667	0·66667
$\frac{D-D_v}{D}$	0·01360	0·01430	0·01502
$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	0·01423	0·01501	0·01578
α	1·047	1·050	1·050

Alkohol-Schwefelkohlenstoff (Wüllner).

Temp.	$t = 10°$	$t = 20°$	$t = 30°$
$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	0·68034	0·68034	0·68034
$\frac{D-D_v}{D}$	− 0·00832	− 0·00920	− 0·01012
$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	− 0·0179	− 0·0187	− 0·0196
α	2·15	2·03	1·93

Für die angegebenen Temperaturen ändert sich auch der Quotient α stetig; man kann ihn jedoch unbeschadet der Genauigkeit für wenig von einander verschiedene Temperaturen als konstant betrachten.

Was ferner die Prüfung der Beziehung (III) für Brechungsexponenten verschiedener Wellenlänge betrifft, so habe ich bei einigen Gemischen die Kontraktion des Brechungsvermögens für drei weit auseinander liegende Wellenlängen bestimmt. Bildet man wiederum den Quotienten α, so sieht man, dass er sich mit abnehmender Wellenlänge stetig ändert.

Bei Wasser und Schwefelsäure nimmt er stetig zu (Tabelle 25); sehr stark wächst er bei Gemischen aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Tabelle 26). Hieraus folgt, dass sich die Mischungsformel um so genauer anwenden lässt, desto grösser die Wellenlänge des Brechungsexponenten ist. Nimmt man in der Thatzur Prüfung der Mischungsformel das konstante Glied der Cauchyschen Gleichung A, den Brechungsexponenten „unendlicher Wellenlänge", so ergiebt sich für Alkohol und Schwefelkohlenstoff (Tabelle 26), dass die Annäherung für A grösser als für N_α und am geringsten für N_γ ist.

Tabelle 25. Wasser- und Schwefelsäure (van der Willigen).

$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{D-D_v}{D}$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\alpha$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_D$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_F$	α		
					α	D	F
0	0	0	0	0	—	—	—
0·0487	0·00496	0·00679	0·00715	0·0073	1·37	1·44	1·48
0·2078	0·0220	0·0266	0·0270	0·0272	1·21	1·23	1·24
0·3293	0·0308	0·0381	0·0388	0·0391	1·24	1·26	1·27
0·5165	0·0408	0·0484	0·0493	0·0496	1·19	1·21	1·22
0·7872	0·0445	0·0529	0·0537	0·0538	1·19	1·20	1·21
0·8905	0·0358	0·0434	0·0441	0·0442	1·22	1·23	1·24
0·9732	0·0130	0·0325	0·0160	0·0161	1·23	1·23	1·23
1		0	0	0	—	—	—
					$\alpha =$ 1·24	$\alpha =$ 1·26	$\alpha =$ 1·27

Alkohol-Schwefelkohlenstoff (Wüllner).

Tabelle 26. (Cfr. Pulfrich, diese Ztschr. 4.)

					A				$A_{\alpha=1}$			
$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	α_A	α_α	α_β	α_γ	A	α	β	γ	A	α	β	γ
0	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
0·50766	1·78	1·92	2·17	2·35	+ 18	+ 30	+ 33	+ 49	+298	+367	+480	+ 566
0·68034	1·75	1·82	2·03	2·20	+ 4	— 14	— 27	— 11	+328	+375	+490	+ 596
0·79818	1·67	1·70	1·98	2·12	— 22	— 22	— 44	— 48	+247	+304	+394	+ 462
1	—	—	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\alpha =$ 1·734	$\alpha =$ 1·849	$\alpha =$ 2·088	$\alpha =$ 2·233								

Bei den Gemischen von Wasser mit Glycerin (Tabelle 27) nimmt α teilweise zu, teilweise ab, doch so unmerklich, dass man aus allen das Gesamtmittel nehmen und für alle Farben rückwärts den Brechungsindex mit grosser Genauigkeit bestimmen kann (27b und 27c). Berechnet man die Indices nach der Mischungsformel (27d), so sieht man, dass dieselbe bei dem ersten Gemische eine bessere Übereinstimmung für den Grenzwert A als für N_α u. s. w. ergiebt; bei den übrigen Gemischen wird dieselbe weit besser für N_α, N_β und N_γ.

Wasser und Glycerin (Wüllner).

Tabelle 27a.

	$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	N_α	N_β	N_γ	$t=20°$
1	0	0·99827	1·33116	1·33712	1·34031	
2	0·3333	1·06819	1·36652	1·37300	1·37645	
3	0·5000	1·10612	1·38606	1·39284*	1·39650	
4	0·7872	1·17484	1·42155	1·42888	1·43294	
5	0	1·22194	1·44788	1·45555	1·45972	

27b.

	$\frac{D-D_v}{D}$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\alpha$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\gamma$	a_α	a_β	a_γ
1	0	0	0	0	—	—	—
2	0·00477	0·00412	0·00410	0·00401	0·86	0·86	0·84
3	0·00660	0·00627	0·00629	0·00630	0·95	0·95	0·96
4	0·00724	0·00638	0·00646	0·00672	0·88	0·89	0·93
5	0	0	0	0	—	—	—
						$a=$	
					0·90	0·90	0·91
						0·903	

27c.

	$a=0·903$		
	$\Delta_{(\alpha)}$	$\Delta_{(\beta)}$	$\Delta_{(\gamma)}$
1	0	0	0
2	— 7	— 8	— 11
3	+ 12	+ 13	+ 14
4	— 6	— 3	— 8
5	0	0	0

27d.

	$a=1$			
	$\Delta_{(A)}$	$\Delta_{(\alpha)}$	$\Delta_{(\beta)}$	$\Delta_{(\gamma)}$
1	0	0	0	0
2	— 20	— 22	— 22	— 27
3	— 19	— 13	— 11	— 10
4	— 61	— 36	— 33	— 23
5	0	0	0	0

Für Alkohol und Glycerin ist der Quotient a bei allen Wellenlängen nahezu konstant (Tabelle 28a und 28b). Da ausserdem a nahe an 1 liegt, so erzielt man sowohl mit der Mischungsformel als mit der Beziehung (III) gute Resultate (cfr. 27c).

Alkohol-Glycerin (Wüllner).

Tabelle 28. $t = 20°$.

a.

	$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	D	A	N_α	N_β	N_γ
1	0	0·79581	1·35318	1·36065	1·36676	1·37026
2	0·4995	0·98248	1·39659	1·40494	1·41167	1·41549
3	0·66667	1·05970	1·41337	1·42193	1·42899	1·43296
4	0·8000	1·12835	1·42750	1·43661	1·44403	1·44832
5	1	1·23803	1·44890	1·45825	1·46594	1·47029

b.

	$\frac{D-D_v}{D}$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_A$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\alpha$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\beta$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\gamma$	α_A	α_α	α_β	α_γ
1	0	0	0	0	0	—	—	—	—
2	0·01410	0·01513	0·01519	0·01494	0·01478	1·073	1·077	1·066	1·048
3	0·01429	0·01536	0·01512	0·01501	0·01485	1·074	1·057	1·050	1·039
4	0·01253	0·01287	0·01303	0·01320	0·01347	1·028	1·040	1·055	1·077
5	0	0	0	0	0	—	—	—	—
						$\alpha =$	$\alpha -$	$\alpha =$	$\alpha =$
						1·058	1·058	1·055	1·053
						$\alpha = 1·055.$			

c.

	$\alpha = 1·055$				$\alpha = 1$			
	A	α	β	γ	A	α	β	γ
1	—	0	0	0	0	0	0	0
2	—	+ 13	+ 3	− 7	+ 15	+ 49	+ 50	+ 33
3	—	+ 1	− 3	− 10	+ 36	+ 36	+ 31	+ 26
4	—	− 8	+ 1	+ 11	+ 1	+ 22	+ 30	+ 38
5	—	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 29. Alkohol-Wasser (van der Willigen).

a.

$t = 23°$.

	$\frac{p_2}{p_1+p_2}$	$\frac{D-D_v}{D}$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_A$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_\alpha$	$\left(\frac{\mathfrak{N}-\mathfrak{N}_v}{\mathfrak{N}}\right)_D$	α_A	α_α	α_D
1	0	0	0	0	0	—	—	—
2	0·388	0·03339	0·0358	0·0333	0·0331	1·07	1·00	0·99
3	0·539	0·03443	0·0360*	0·0335	0·0333	1·05	0·99	0·97
4	0·868	0·01738	0·0207	0·0165	0·0165	1·19	0·95	0·95
5	0·989	0·00195	0·0027	0·0025	0·0160	1·41	1·29	0·80
6	1	0	0	0	0	—	—	—
						$\alpha =$	$\alpha =$	$\alpha -$
						1·10	0·98	0·975

b.

	$\alpha = 1$			$\alpha = 0975$
	Δ_A	Δ_a	Δ_D	Δ_D
1	0	0	0	0
2	+ 88	− 2	− 11	+ 27
3	+ 57	− 35	− 43	+ 9
4	+ 121	− 31	− 27	− 12
5	+ 48	+ 21	− 15	− 11
6	0	0	0	0

Bei den Gemischen aus Alkohol und Wasser nimmt der Quotient α mit wachsender Wellenlänge zu. In der Nähe der roten Wasserstofflinie wird er gleich der Einheit; für den Grenzwert A hat der Quotient die Einheit schon überschritten. Demnach muss die Mischungsformel für N_α bessere Resultate ergeben als für A. In der That erreichen die Abweichungen bei A selbst die 3. Dezimale, während für N_α und N_D die Maximaldifferenz 4·3 Einheiten der 4. Dezimale beträgt. Nimmt man für die D-Linie $\alpha = 0{\cdot}975$, so ist eine gute Übereinstimmung vorhanden (vergl. Tabelle 29a und 29b).

Es geht somit klar hervor, dass zwar in vielen Fällen das von der Wellenlänge unabhängige Glied der Dispersionsformel zur Prüfung der Mischungsformel geeigneter ist (vgl. S. 183) als der Brechungsexponent von einer beliebigen Wellenlänge, dass aber die Wahl dieses Grenzwertes A eine willkürliche ist, indem in einzelnen Fällen der Quotient α für A mehr von der Einheit abweicht, als für jede dem sichtbaren Spektrum angehörige Wellenlänge.

Bonn, physikalisches Institut der Universität, im März 1890.

Über den osmotischen Druck.

Von

Max Planck.

Dass für den osmotischen Druck in einer verdünnten Lösung die Gasgesetze von Boyle, Gay Lussac und Avogadro gelten, ist von van't Hoff[1]) sowohl auf experimentellem Wege, aus den Beobachtungen von Pfeffer u. a., als auch theoretisch, und zwar wesentlich unabhängig von besonderen Voraussetzungen über das Wesen der entsprechenden kinetischen oder statischen Vorgänge nachgewiesen worden. Da nun einerseits das direkte Beobachtungsmaterial bis jetzt noch ein verhältnismässig beschränktes ist, andererseits die sich einstweilen darbietenden Vorstellungen von dem näheren Verhalten der gelösten Molekeln unter allen Umständen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft erscheinen, so dürfte es nicht überflüssig sein, noch auf einem anderen Wege nachzuweisen, dass sowohl die Existenz als auch die Grösse des osmotischen Druckes ohne jedes Eingehen auf molekulare Vorstellungen direkt aus denselben allgemeinen thermodynamischen Prinzipien hervorgeht, welche den Gesetzen der Dampfspannung und des Gefrierpunkts einer Lösung zu Grunde liegen.

Ich benutze dabei dieselbe Methode, aus der ich die letztgenannten Gesetze abgeleitet habe, indem ich die Gleichgewichtsbedingungen aufstelle, die für die Berührung einer verdünnten Lösung mit dem reinen Lösungsmittel gelten, wenn dieselben durch eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Wand getrennt sind. Der wesentlichste Unterschied zwischen diesen und den vorher bezeichneten Fällen ist der, dass wegen des Vorhandenseins der Wand der Druck[2]) in den beiden sich berührenden Körpern (Phasen) nicht derselbe zu sein braucht.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 481. 1887.

[2]) Unter „Druck" schlechtweg verstehe ich immer den auf ein Manometer wirkenden, sogenannten hydrostatischen Druck. Die im folgenden benutzte allgemeine Gleichgewichtsbedingung (Wied. Ann. **32**, 489. 1887) ist zwar unter der Voraussetzung abgeleitet worden, dass der Druck in allen sich berührenden Phasen derselbe ist, sie gilt aber, wie man sich leicht allgemein (l. c. S. 469) überzeugen kann, ganz ungeändert, auch wenn in jeder Phase ein anderer Druck herrscht. Die Temperatur muss dagegen überall gleich sein.

Das hier zu betrachtende System zweier homogener Phasen kann durch folgendes Symbol dargestellt werden:

$$n\,m,\ n_1 m_1 + n'm'.$$

Hierbei sind n die Molekelzahlen, m die Molekulargewichte, die Grössen ohne Strich beziehen sich auf die erste Phase (die Lösung), die mit Strich auf die zweite Phase; die mit dem Zahlenindex 1 auf den gelösten Stoff, die ohne Zahlenindex auf das Lösungsmittel, n ist gross gegen n_1. Die numerischen Konzentrationen aller Stoffe sind dann:

$$c = \frac{n}{n + n_1} \qquad c_1 = \frac{n_1}{n + n_1} \qquad c' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Wenn nun eine „Reaktion" folgende Änderungen unter den Molekelzahlen hervorruft:

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n' = \nu : \nu_1 : \nu',$$

so besteht Gleichgewicht gegen diese Reaktion, wenn die Bedingung erfüllt ist:

$$\nu \log c + \nu_1 \log c_1 + \nu' \log c' = \nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu'\varphi',$$

wobei die Grössen φ in bestimmter Weise von Temperatur und Druck abhängen.

In unserem Falle ist, da die Wand für den gelösten Stoff undurchlässig ist, keine andere Veränderung möglich, als der Übergang des Lösungsmittels aus der einen in die andere Phase; also haben wir zu setzen:

$$\nu = -1 \qquad \nu_1 = 0 \qquad \nu' = 1$$

und die (einzige) Gleichgewichtsbedingung wird:

$$-\log c + \log c' = -\varphi + \varphi'$$

oder mit Benutzung der Werte von c und c' und Vernachlässigung der Grössen kleinerer Ordnung:

$$-\log \frac{n}{n + n_1} = \frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi.$$

Die Funktionen φ und φ' beziehen sich beide auf das reine Lösungsmittel; ihre Werte unterscheiden sich nur dadurch, dass sie verschiedenen Drucken: p und p' entsprechen. Da nun bei hinreichender Verdünnung die Differenz $p' - p$ jedenfalls klein ist, so kann man setzen:

$$\varphi' = \varphi + \frac{\partial\varphi}{\partial p} \cdot (p' - p).$$

Also:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{\partial\varphi}{\partial p} \cdot (p' - p).$$

Nun ist aber allgemein:[1])

$$\frac{\partial\varphi}{\partial p} = -\frac{v}{\vartheta},$$

[1]) l. c. S. 473.

wobei v das Molekularvolumen des Lösungsmittels, ϑ die absolute Temperatur bedeutet; folglich lautet die gesuchte Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{n_1}{n} = \frac{v}{\vartheta}(p - p')$$

oder, wenn das Volumen der ganzen Lösung mit V bezeichnet wird:

$$p - p' = n_1 \cdot \frac{\vartheta}{V}.$$

Hiernach ist im Gleichgewichtszustand der Druck p in der Lösung grösser als der p' im angrenzenden Lösungsmittel, und zwar ist die Druckdifferenz (d. i. der osmotische Druck) umgekehrt proportional dem Volumen der Lösung, direkt proportional der absoluten Temperatur, und direkt proportional der Zahl der gelösten Molekeln, unabhängig von der Natur derselben. (Die Proportionalitätskonstante ist $= 1$, weil in den benutzten Gleichungen die Molekulargewichtseinheit so gewählt ist, dass 1 Molekel eines vollkommenen Gases im Volumen 1 bei der Temperatur 1 den Druck 1 ausübt.)

Dadurch sind aber die am Eingang genannten drei Gasgesetze erfüllt. Über die beobachteten scheinbaren Abweichungen vom Avogadroschen Gesetz, besonders bei wässerigen Lösungen, habe ich mich schon früher ausgesprochen.

Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass, wie auch schon van't Hoff hervorgehoben hat, alle Schlüsse, die sich aus dem osmotischen Druck an und für sich ziehen lassen, dieselbe Sicherheit besitzen wie die allgemeinen thermodynamischen Prinzipien, aus denen die anderen Gesetze verdünnter Lösungen entspringen; und dies ist um so wichtiger, weil den Versuchen, sich das Zustandekommen des osmotischen Druckes irgendwie mechanisch, sei es durch kinetische oder durch statische Vorgänge, vorzustellen, in dem einen wie in dem anderen Falle entschieden ernstliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Ob und wie diese Schwierigkeiten überwunden werden können, muss erst die Zukunft lehren; einstweilen ist es aber von allergrösstem Werte, dass durch sie die Gültigkeit der soeben abgeleiteten Gesetze ebenso unberührt bleibt, wie etwa die der für gesättigte Dämpfe aufgefundenen Beziehungen durch den Entwickelungsgang der kinetischen Gastheorie.

Berlin, Juli 1890.

Referate.

47. Eine neue Synthese von Dicarbonsäure von Crum Brown (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1890, 53—56). Durch die Elektrolyse der Estersalze zweier basischer Säuren nach dem Schema $\begin{array}{l|l} M & -O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R''-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-A \end{array}$, wo M ein Metall, A Alkyl ist, hat der Verfasser die Ester höherer zweibasischer Säuren erhalten, indem das Jon $\begin{array}{l} O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R''-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-A \end{array}$ Kohlendioxyd abspaltete und zwei Reste $\begin{array}{l} R''-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-A \end{array}$ sich zu $\begin{array}{l} A-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R''-R''-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-A \end{array}$ vereinigten. So wurde aus äthylmalonsaurem Kali der Äthylester der Bernsteinsäure, und aus äthylbernsteinsaurem Kali der der Adipinsäure gewonnen. *W. O.*

---

48. Die Verdampfung als Mittel der Wärmemessung von W. Müller-Erzbach (Ztschr. f. Instrumentenkunde 1890, 88—97). Der Verfasser macht Mitteilungen über das Verfahren, aus der Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers die mittlere Temperatur des Raumes, in welchem die Verdampfung stattfand, zu bestimmen. *W. O.*

---

49. Über die Natur des osmotischen Druckes von R. Nasini (Rendic. Acc. Lincei **6**, 175—182. 1890). Der Verfasser giebt seinen Zweifeln über die Berechtigung van't Hoffs, auf die Untersuchungen von Pfeffer seine Theorie der Lösungen zu gründen, Ausdruck. Da er im übrigen sein volles Einverständnis mit den Ergebnissen der Theorie erklärt, so kann die Hebung dieser Zweifel, die zum Teil schon erledigt sind, zum Teil auf offenbaren Missverständnissen beruhen, den ferneren Studien des Verfassers überlassen werden. *W. O.*

---

50. Die Natur der Lösungen, beleuchtet durch die Erstarrungspunkte der Schwefelsäurelösungen von Sp. U. Pickering (Journ. Chem. Soc. 1890, 331 bis 370). Die Gefrierpunkte zahlreicher Schwefelsäurelösungen werden mit möglichster Sorgfalt gemessen. Bis zu einem Gehalt von 38 Prozent und der Temperatur — 75 krystallisiert Wasser, darüber hinaus ein Hydrat $H^2SO^4 . 4\,H^2O$; noch stärkere Säuren geben $H^2SO^4 . H^2O$ und endlich H^2SO^4. Die erhaltenen Zahlen werden in bekannter Weise dazu verwertet, die Existenz von 20 verschiedenen Hydraten der Schwefelsäure, von $36\,H^2SO^4 + H^2O$ bis $H^2SO^4 + 8000\,H^2O$, zu „beweisen". Die Polemik, welche der Verfasser bei dieser Gelegenheit gegen van't Hoff und Arrhenius vorbringt, kann wohl auf sich beruhen bleiben. *W. O.*

---

51. Die Molekulargewichte der Metalle in Lösung von C. T. Heycock und F. H. Neville (Journ. Chem. Soc. 1890, 376—393). Eine ausführliche Be-

schreibung und Erweiterung der schon früher erwähnten Versuche über die Erniedrigung der Erstarrungspunkte von Metallen durch Zusatz anderer Metalle Als Lösungsmittel wurde Zinn angewendet. Die „atomistische Erniedrigung" ergiebt sich aus der (nicht sehr genau bekannten) Schmelzwärme nach der Formel von van't Hoff zu 3°; gefunden wurde:

Nickel	2·94°
Silber	2·93°
Gold	2·93°
Kupfer	2·91°
Thallium	2·86°
Natrium	2·84°
Palladium	2·78°
Magnesium	2·76°
Blei	2·76°
Zink	2·64°

Niedrigere Werte gaben:

Cadmium	2·43
Quecksilber	2·39
Wismut	2·40
Calcium	2·40
Indium	1·86
Aluminium	1·25

Meist war die Erniedrigung dem Gehalt proportional. In einzelnen Fällen trat bei fortlaufender Vermehrung eine Konstanz des Schmelzpunktes ein. Wahrscheinlich war alsdann die Lösung gesättigt. *W. O.*

---

52. Über eine Anwendung des Wasserdampfkalorimeters zur Bestimmung von Verdampfungswärmen von K. Wirtz (Wied. Ann. **40**, 438—449. 1890). Es wurde ein etwas modifiziertes Wasserdampfkalorimeter nach Bunsen (**1**, 428. 1887) angewendet; die Flüssigkeiten wurden in kleinen Proberöhrchen angewendet, die zur Verlangsamung der Erwärmung in ein zweites Rohr gesetzt wurden. Die Ergebnisse sind:

	Wirtz	Regnault
Aceton	155·2	153·6—159·7
Äther	107·0	109·1
Alkohol	254·7	265·5
Äthylbromid	68·5	—
Benzol	127·95	127·4
Tetrachlormethan	61·96	62·80
Chloroform	72·82	75·58
Essigäther	125·62	154·5
Methylalkohol	307·0	—
Schwefelkohlenstoff	94·78	96·7

Die Zahlen bedeuten die Wärmemengen, welche von 0° an zum Erwärmen auf den Siedepunkt und zum Verdampfen erforderlich sind. Die Zahlen sind meist kleiner, als die von Regnault, doch glaubt der Verfasser nicht, dass seine Werte fehlerhaft sind, sondern dass Regnaults Stoffe nicht ganz rein waren. *W. O.*

---

53. Stickstofftrioxyd und -hyperoxyd von W. Ramsay (Journ. Chem. Soc. 1890, 590—598). Der Schmelzpunkt des Stickstoffhyperoxyds ist — 10·14°. Ein Zusatz von Chloroform oder Chlorbenzol erniedrigte denselben so, dass nach der Regel von Raoult, vermöge deren eine Molekel gelösten Stoffes in 100 Molekeln Lösungsmittel eine Erniedrigung von 0·63° hervorbringen soll, das Molekulargewicht des Hyperoxyds 65 sein sollte, was mit keiner Formel stimmt. Es wurde deshalb die Schmelzwärme bestimmt und gleich 32·6 gefunden, während sie sich nach den oben erwähnten Messungen unter Anwendung von van't Hoffs Formel zu 33·7 berechnet. Es ist dies ein weiterer Fall, in welchem die Regel von Raoult ungültig ist.

Durch Lösung von Stickstofftrioxyd in Hyperoxyd wurde für ersteres die Molekulargrösse entsprechend der Formel N^2O^3 gefunden; eine Neigung zur Bildung von Molekeln N^4O^6, analog den entsprechenden Oxyden der höheren Elemente der Stickstoffgruppe scheint demnach nicht vorhanden zu sein. *W. O.*

---

54. Phosphorigsäureanhydrid von T. E. Thorpe und A. E. Tutton (Journ. Chem. Soc. 1890, 545—573). Die Verbindung hat die Dampfdichte 7·7, entsprechend der Formel P^4O^6, ebenso wie die entsprechenden Oxyde von Arsen und Antimon. Das Molekularvolum beim Siedepunkt 173·1° ist 130·2. Das Refraktionsäquivalent (n-Formel) beträgt 60·5 für die Linie A des Sonnenspektrums, die molekulare magnetische Rotation ist 9·962. *W. O.*

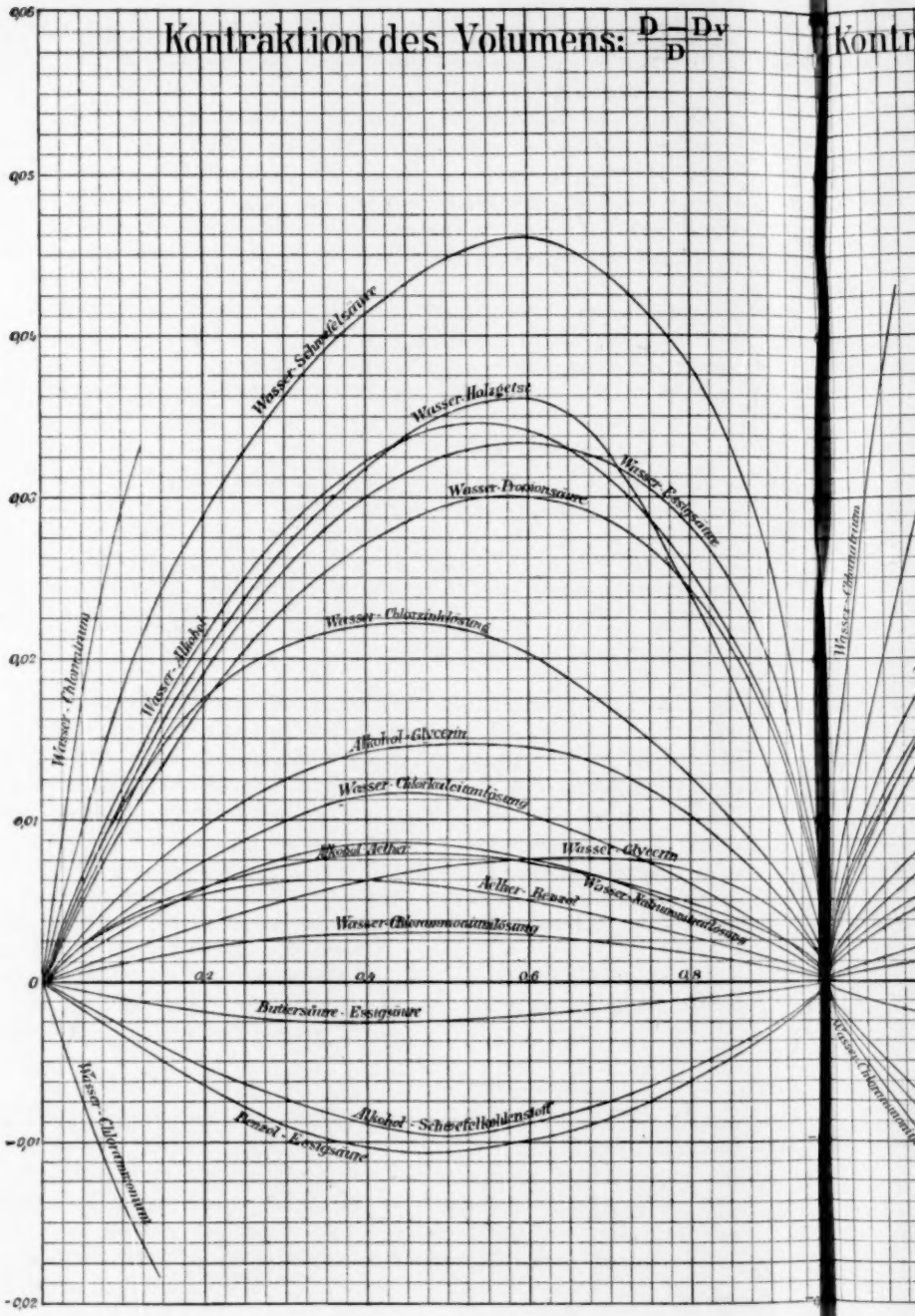
---

55. Über tropfbarflüssige Krystalle von O. Lehmann (Wied. Ann. **40**, 401—423. 1890). Eine Fortsetzung und Erweiterung der früher (**4**, 462. 1889 und **5**, 427. 1890) mitgeteilten Beobachtungen des Verfassers. Die zahlreichen interessanten Einzelheiten lassen sich ohne die erläuternden Zeichnungen nicht zur Darstellung bringen. Bemerkenswert ist, dass der Verfasser durch seine Betrachtungen zu der Überzeugung kommt, dass die Flüssigkeiten sämtlich auch krystallinische Körper, nur mit der Elastizitätsgrenze Null sind. Allerdings muss dabei angenommen werden, dass bis auf einige wenige Ausnahmen alle Flüssigkeiten dem regulären System angehören. Amorphe Stoffe seien nur als Gemenge mehrerer (krystallinischer) Stoffe aufzufassen.

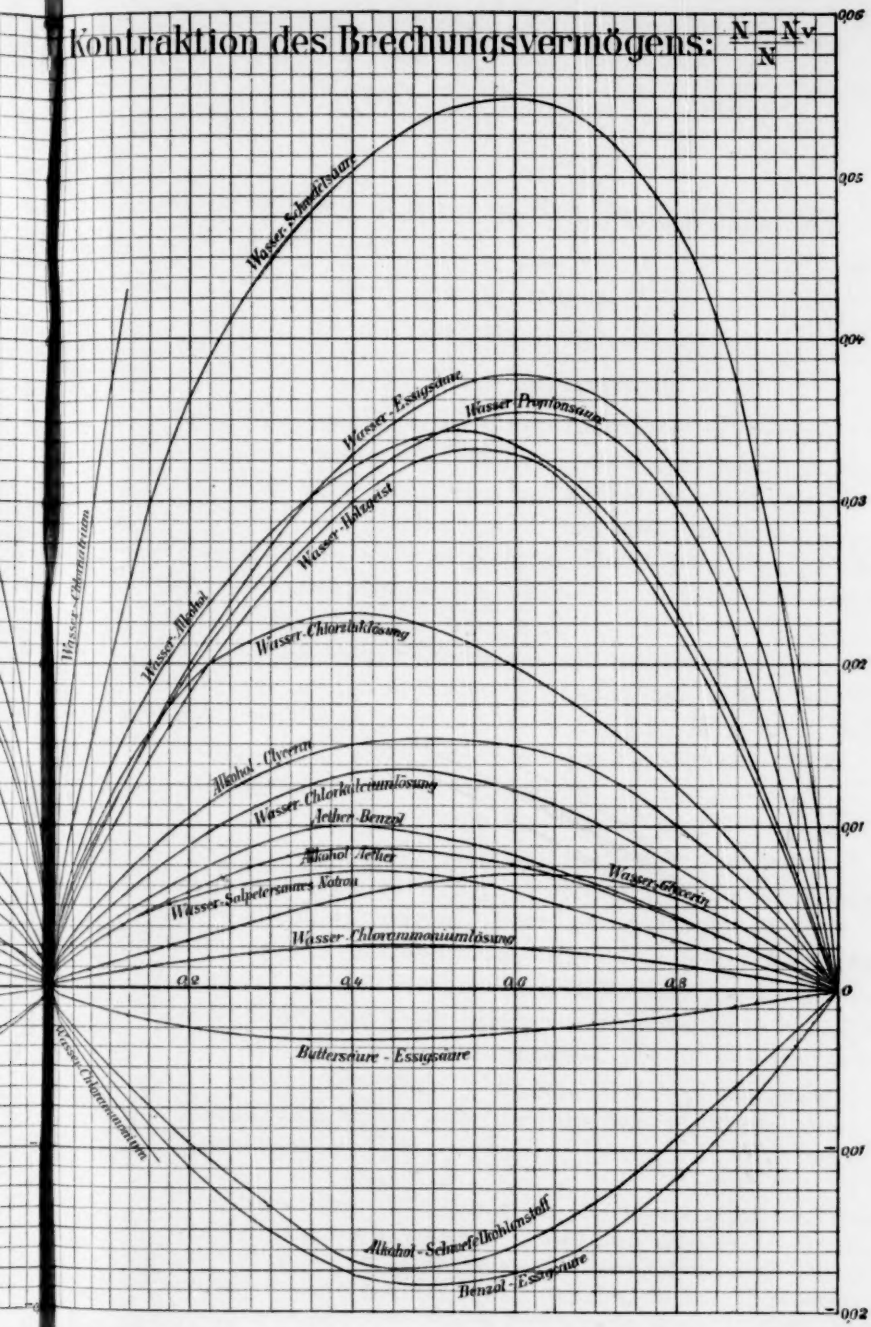
Dem Referenten erscheint es fraglich, ob zu einer so radikalen Umgestaltung der Anschauungen genügender Anlass vorhanden sei, bezw. ob von derselben ein entsprechender Nutzen erwartet werden könne. *W. O.*

---

56. Über den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Prozess von F. Kehrmann (Journ. f. prakt. Chem. **42**, 134—142. 1890). Der Verfasser hat früher (Ber. **23**, 130) betont, dass verschiedene Substitutionserscheinungen sich zusammenfassend deuten lassen, wenn man der räumlichen Ausdehnung der Substituenten einen Einfluss auf den Verlauf der Substitution zuschreibt. Es wird an der Hand weiterer Thatsachen eine eingehendere Darlegung dieser Anschauungen gegeben. *W. O.*



Verlag von Wilhelm Engelma


Kontraktion des Brechungsvermögens: $\frac{N - N_v}{N}$
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
0,01
0,02
0,2
0,4
0,6
0,8
Wasser-Schwefelsäure
Wasser-Essigsäure
Wasser-Propionsäure
Wasser-Hühnereiweiß
Wasser-Alkohol
Wasser-Chlorbaryumlösung
Alkohol-Glycerin
Wasser-Chlorkalciumlösung
Aether-Benzol
Alkohol-Aether
Wasser-Salpetersaures Natron
Wasser-Glycerin
Wasser-Chlorammoniumlösung
Buttersäure-Essigsäure
Alkohol-Schwefelkohlenstoff
Benzol-Essigsäure

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. III.

Von

J. W. Retgers.

(Mit 2 Figuren im Text.)

IV. Über Morphotropie.

Da ich im folgenden mich des Ausdruckes Morphotropie noch öfters bedienen werde, will ich versuchen diesen Begriff, wie ich ihn auffasse, etwas näher zu umschreiben, weil er nicht von allen Forschern in demselben Sinne gebraucht wird, und weil ich es für wünschenswert erachte, nach einer möglichsten Klarheit von Begriffen in dem Gebiete des Isomorphismus, wo bekanntlich so leicht Verwirrung entsteht, zu streben.

Es ist wohl jedem Forscher, der sich einigermassen eingehend mit dem Studium des Isomorphismus beschäftigt hat, aufgefallen, dass es neben den wirklich isomorphen Körpern (im Sinne Mitscherlichs) noch verschiedene andere giebt, welche in krystallographischer Hinsicht grössere oder geringere Abweichungen zeigen.

Ich will hier nur beiläufig den Homöomorphismus erwähnen; unter diesen Namen werden diejenigen isomorphen Körper, welche keine absolute Winkelähnlichkeit zeigen (wie es eigentlich nur im regulären System vorkommt) abgetrennt. Nach meiner Ansicht ist diese Unterscheidung vollkommen überflüssig. Bei den besten Beispielen von echtem Isomorphismus kommen Winkeldifferenzen von einigen Graden vor, welche Unterschiede sich jedoch innerhalb der Mischungsreihe ausgleichen. Nur wenn grössere Differenzen, z. B. 5° bis 10°, auftreten, wird die Sache bedenklicher, weil dann überhaupt die ganze Isomorphie fraglich wird, indem man hier eigentlich von Formanalogie nicht mehr reden kann.[1])

[1]) Die Grösse der maximalen Differenz der Krystallwinkel (resp. Axenverhältnisse) bei echt isomorphen Körpern ist noch eine offene Frage, die nach meiner Ansicht nur zu lösen ist bei Körpern, deren Isomorphismus durch Mischungsversuche deutlich bewiesen ist, und nicht bei solchen, wo man die Isomorphie aus der grösseren oder geringeren Winkeldifferenz selbst ableitet, weil man sonst immer in demselben Kreis drehen bleibt.

Von viel grösserer Bedeutung ist die im Jahre 1843 von dem französischen Chemiker Laurent (bei Naphtalinderivaten) nachgewiesene Erscheinung, dass es chemisch analoge Körper giebt, welche in Krystallen mit gleichem Habitus und fast gleichen Winkeln auftreten, während jedoch ihre Krystallsysteme ganz verschieden sind, was Laurent Veranlassung gab zur Aufstellung seiner „Isomorphie in verschiedenen Systemen".

Bald folgten Pasteur, Nicklès, Delafosse und andere, welche zahlreiche mehr oder wenig glückliche Beispiele dieser Formähnlichkeit in verschiedenen Systemen nachwiesen bei den Salzen der Fettsäuren, der Weinsäure, Apfelsäure, Oxalsäure und zahlreichen anderen organischen Verbindungen.[1]) Auch bei den Mineralien wurden bald zahlreiche Beispiele derselben Erscheinung (z. B. bei den Feldspaten, den Pyroxenen etc.) bekannt.

Wir können also die Augen nicht schliessen für die wiederholten Malen nachgewiesene Thatsache, dass neben den eigentlich isomorphen Körpern, bei welchen immer Gleichheit des Krystallsystems vorkommt, noch eine Klasse von anderen existiert, wobei die Formähnlichkeit sich nur in Habitus und Winkeln äussert, während die Symmetrieverhältnisse ganz abweichend sind.

Groth hat im Jahre 1870 angefangen das vorher schon in Angriff genommene Problem systematisch zu bearbeiten, indem er beim Benzol den krystallographischen Einfluss der successiven chemischen Substitutionen der verschiedenen Wasserstoffatome durch Hydroxyl, Nitryl, Chlor und Brom erforschte und hierbei zu der merkwürdigen Entdeckung gelangte, dass die Krystalle der Substitutionsprodukte unter sich gewisse Beziehungen aufwiesen, welche sich gewöhnlich darin äus-

---

[1]) Scacchi hat einen Teil der oben erwähnten Formanalogien ohne Symmetriegleichheit, nämlich solche, welche sich auf dimorphe Körper beziehen, zusammengefasst unter dem Namen Polysymmetrie. Er trennt nämlich die dimorphen Körper in zwei Arten: 1) solche, welche krystallographische Ähnlichkeiten zeigen (die polysymmetrischen), wie zweifach weinsaures Strontium (monoklin und triklin), zweifach traubensaures Natron (monoklin und triklin) etc.; auch das bekannte Beispiel des $CaCO_3$ ($_\infty P$ bei Aragonit 116° 10′, bei Calcit 120°) gehört hierzu; 2) solche, welche krystallographisch in keiner Beziehung zu einander stehen (die eigentlich dimorphen), wie Pyrit (regulär) und Markassit (rhombisch), wie quadratisches und monoklines $NiSO_4 + 6$ aq. u. s. w.

Scacchi führt jedoch auch verschiedene Beispiele von Polysymmetrie an, wo eigentlich von Dimorphie keine Rede ist, wie Orthoklas und Albit, indem es sich hier um verschiedene Substanzen (K- und Na-Silicat) handelt. Auch das Beispiel der Dimorphie von K_2SO_4 ist, wie Rammelsberg zeigte, nicht zulässig.

serten, dass zwei der Axen ein selbes Verhältnis behielten, während die dritte Axe sich mehr oder weniger änderte. Es wurde diese Erscheinung von genanntem Forscher Morphotropie genannt.

Auch bei diesen Untersuchungen ergab sich wiederum, dass derartige Regelmässigkeiten sich offenbarten, ungeachtet dass das Krystallsystem der Derivate sich änderte. So wird mit der Einführung des Chlors an Stelle des Wasserstoffs der vorher rhombische Benzol monoklin, obwohl die Prismenwinkel fast dieselben bleiben.

Später haben auch andere Forscher an anderen Körpern, wie Hintze[1]) bei den Naphthalinderivaten, ähnliche Regelmässigkeiten in der Formänderung aufgefunden.

Dass solche jedoch auch ebenso gut gänzlich ausbleiben können, bewiesen die Untersuchungen Strüvers[2]) über die Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte der Santon- und Metasantonsäure.

Auch spätere krystallographische Forschungen chemisch zusammengehörender Körper zeigten ebenfalls bald ganz auffallende Formähnlichkeiten, bald nur sehr entfernte krystallographische Beziehungen, bald eine völlige Abwesenheit jeder Spur von Formähnlichkeit.

Allmählich haben sich die Namen „Morphotropie“ und „morphotropische Beziehungen“ in der krystallographisch-chemischen Wissenschaft eingebürgert, ohne dass eine nähere Begrenzung dieser Begriffe stattfand.

Die Formähnlichkeiten, die man bei morphotropen Körpern wahrnahm, waren teilweise fast vollkommen, indem sowohl der Habitus als die Winkel der Krystalle ziemlich dieselben[3]) blieben, teilweise nur partiell, indem z. B. nur die Winkel einer Zone konstant blieben, die der anderen wechselten.

Der Hauptnutzen des neuen Begriffes ist wohl der, dass man jetzt weiss, dass es neben der alten Erscheinung der Isomorphie (im Mitscherlichschen Sinne) noch eine andere früher unbekannte Eigenschaft giebt, welche zu Formähnlichkeiten Veranlassung geben kann, dass es also neben der nicht sehr grossen Reihe der wirklich isomorphen Körper mit strenger chemischen und Formanalogie noch eine (wahrscheinlich viel grössere) Zahl morphotroper Körper giebt, welche nur in einem

[1]) Pogg. Ann. **153**, 177. 1884. Ergänzungsband **6**, 195. 1874.

[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. **2**, 619.

[3]) So ist ein regulärer Würfel von Kaliumjodat morphotrop mit einem (äusserlich ganz würfelähnlichen jedoch doppeltbrechenden) quadratischen Prisma mit Endfläche von Ammoniumjodat; ebenso kann ein regulärer Oktaëder mit einer monoklinen Pyramide, eine hexagonale Säule mit einem rhombischen Prisma mit Brachypinakoïd morphotrop sein etc.

mehr oder weniger engen chemischen und krystallographischen Zusammenhang stehen.

Obwohl die richtige Erkenntnis und Trennung der beiden Phänomene ein grosser Fortschritt ist, so macht sich jedoch bald lebhaft der Mangel einer schärferen Präzision des Begriffes Morphotropie fühlbar, welche an der Ungewissheit und Dehnbarkeit des Begriffes „Zusammenhang" leidet. Während wir schon bei den, bei der Isomorphie vorkommenden, viel engeren Begriffen der chemischen und krystallographischen „Analogie" die Schwierigkeiten der genauen Umgrenzung antreffen, fragen wir uns bei der Morphotropie noch viel eher ab: Was ist chemischer Zusammenhang? Was ist krystallographischer Zusammenhang?

Dass der Begriff eines gewissen chemischen Zusammenhanges in die Definition der Morphotropie aufgenommen werden muss, ist wohl selbstverständlich. Zwei völlig verschiedene Körper zu vergleichen wie $NaClO_3$ und PbS, wie Borax und Augit, wie Chlorit und Zinnober, sie mögen sich noch so ähnlich sehen, hat keinen Zweck. Jeder sieht ein, dass hier der reine Zufall herrscht, wie denn auch bei der unendlichen Zahl chemischer Verbindungen und die beschränkte der möglichen Krystallformen notwendigerweise von Zeit zu Zeit vorkommen müssen. Ich halte es für zweckmässig, diese Körper, welche nur zufällige Form- und Winkelähnlichkeit aufweisen, als isogone Körper abzutrennen.

Will der Vergleich zweier Körper in Bezug auf Form und Inhalt wirklich einigermassen Sinn haben, so müssen zwischen beiden wenigstens unverkennbare chemische Beziehungen stattfinden, d. h. sie sollen von derselben Muttersubstanz abgeleitet werden können oder m. a. W.: deutlich einen gemeinsamen Molekularkern besitzen. Es ist wohl ohne weiteres jedem einleuchtend, dass obwohl dies bei einigen Körpern ganz auffallend ist, es bei anderen nur sehr zweifelhaft ist.

Noch schwieriger als der Begriff chemischer Zusammenhang ist derjenige von krystallographischem Zusammenhang zu umschreiben. Die ziemlich willkürliche Wahl der Grundform macht das vorurteilsfreie Vergleichen zweier Krystallformen oft sehr schwierig. Fängt man dagegen mit dem gefährlichen Mittel des Erzwingens der Ähnlichkeit an, so findet man wohl immer mehr oder weniger grosse Übereinstimmungen.

Das einzige Mittel ist hier: mit ruhigem, unbefangenem Blick die beiden Formen zu vergleichen, als wären sie zwei uns chemisch völlig unbekannte Körper, z. B. zwei Krystallmodelle. Bieten weder der äussere Habitus, noch die Winkel deutlich sprechende, jedem sofort auffallende Übereinstimmung oder Beziehungen, so soll man die beiden

Körper wie krystallographisch nicht zusammenhängend zur Seite legen und ja nicht von dem Mittel der Multiplikation der Axen mit mehr oder weniger komplizierten Faktoren Gebrauch machen.

Wenn auch hierdurch die Zahl der wirklich krystallographisch zusammenhängenden Körper beträchtlich eingeengt wird, so bleiben immer die Ungewissheit und Dehnbarkeit des Begriffes krystallographischer Zusammenhang und mit ihr der Morphotropie bestehen. Die Schwierigkeit ist hier das Ziehen der Grenze. Wo die Erscheinung anfängt und wo sie typisch auftritt, erkennen wir sie sehr gut; aber wo hört sie auf? Die bei einigen Körpern geringen Kontraste in der Form werden bei anderen allmählich grösser, und die krystallographischen Beziehungen schliesslich so vage, dass man zweifelt, ob sie noch wirklich bestehen.

Wir können dieser Ungewissheit durch zwei ganz entgegengesetzte Mittel entgegentreten, nämlich entweder durch eine Einschränkung des Begriffes oder durch eine Generalisation des Begriffes, und zwar derart, dass wir unter den Körpern, welche einen deutlichen chemischen Zusammenhang zeigen, diejenigen als morphotrop abtrennen, welche eine deutliche totale Formanalogie aufweisen, oder auch solche aufnehmen, wobei die Ähnlichkeit viel kleiner ist und nur partiell z. B. in einzelnen Zonen auftritt.

Obwohl die eigentliche wissenschaftliche Behandlung der Morphotropie, wie Groth sie angefangen hat, eine Generalisation der Eigenschaft in dem zuletzt angegebenen Sinne wünschenswert macht, wobei also auch die entferntesten Glieder einer morphotropen Reihe, selbst wenn sie kaum wahrnehmbare krystallographische Beziehungen mit dem Mutterkörper aufweisen, aufgenommen werden (wozu ich noch gern die physikalischen Eigenschaften mit in Betracht gezogen haben möchte), würde uns doch vorläufig in dem jetzigen Stadium dieses Studiums, wo es sich nach meiner Ansicht besonders um die jedesmalige Unterscheidung von Morphotropie und Isomorphie handelt, eine derartige Generalisation verhältnismässig wenig Nutzen bringen, weil die dadurch in Vergleich gezogenen Körper sich zu viel von den heutzutage morphotrop genannten entfernen und sie deshalb zur Begriffsverwirrung Veranlassung geben würden.

Ich glaube, dass deshalb die Einschränkung des Begriffes in dem oben angegebenen Sinne (wo also nur einzelne bis zur Verwechselung ähnliche Körper in Betracht gezogen werden) vorläufig nützlicher ist, als die Generalisation.

Es würden sich alsdann die Körper, welche unter sich derartige fast totale Formähnlichkeit aufweisen, trennen lassen in die drei Gruppen:

1) Formähnlichkeit verbunden mit chemischer Analogie (Isomorphe Körper).

2) Formähnlichkeit verbunden mit chemischem Zusammenhang (Morphotrope Körper).

3) Formähnlichkeit bei chemisch völlig verschiedenen Körpern (Isogone Körper).

Wenn also ein selbes Salz mit verschiedenen Molekülen Krystallwasser auftritt und diese Hydrate dennoch auffallende Formähnlichkeit zeigen, bilden sie ein Beispiel von Morphotropie, was ganz verschieden ist von einem solchen von echter Isomorphie, wie z. B. bei Zinkvitriol und Bittersalz, oder von Isogonismus, wie Chlorit und Zinnober.

In den beiden ersten Beispielen sind Morphotropie und Isomorphie deutlich genug verschieden. Zahlreich sind jedoch die Beispiele, wo wir zwischen chemischer Analogie und chemischen Zusammenhang nicht aus den Resultaten der Analyse entscheiden können.

Glücklicherweise haben wir in der Mischungsfähigkeit ein ausgezeichnetes Mittel zur Abtrennung der isomorphen Körper. Wenn wir drei Körper wie $SrCl_2 + 2aq.$, $BaCl_2 + 2aq.$ und $CuCl_2 + 2aq.$, welche angeblich Formähnlichkeiten aufweisen, zwei zu zwei zusammen krystallisieren lassen, zeigt es sich, wie die beiden ersten wirklich isomorph sind (sich mischen), die beiden letzten dagegen nur morphotrop sind.

Ein anderes Beispiel ist K_2SO_4, K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$, welche nach Wyrouboff auffallende Winkelähnlichkeit zeigen. Schon ohne chemische Analyse zeigt es sich aus den verschiedenen Farbennuancen der Mischkrystalle, wie die beiden ersten sich innig mischen (isomorph sind), während bei den beiden letzteren dies durchaus nicht der Fall ist (sie sind nur morphotrop).

Dass wirklich innige isomorphe Mischung (und z. B. keine parallele Orientierung oder chemische Verbindung) stattfindet, kann nach meiner Ansicht nur durch den Nachweis der kontinuierlichen Änderung der physikalischen Eigenschaften mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung bewiesen werden. Eine der, wenn sie auftritt, am leichtesten zu beobachtenden physikalischen Eigenschaften ist die Farbe. Die zufolge des Mischens sich allmählich mit unmerkbaren Übergängen ändernde Farbe, wie z. B. von farblos in grün bei den verschiedenen Mischkrystallen von Zinkvitriol und Nickelvitriol, oder von farblos in rot bei Kaliumperchlorat und Kaliumpermanganat ist wohl der anschaulichste Beweis, dass kontinuierliche Änderung der Eigenschaften und somit isomorphe Mischung stattfindet. Leider können wir die Farbe nicht quantitativ in einem Masse ausdrücken und lässt sie uns ausserdem bei

der grossen Anzahl der farblosen Körper ganz im Stiche. Bei diesen müssen wir dann zu anderen physikalischen Eigenschaften, wie spezifisches Gewicht, Lichtbrechungsvermögen u. s. w. greifen, um die innige Mischung zu konstatieren.

Welchen Nutzen die physikalische Behandlung über den rein krystallographischen hat, springt besonders ins Auge im regulären Systeme, wo ebenfalls die Unterscheidung in isomorphe, morphotrope und isogone Körper bestehen bleibt, z. B. zwischen vier in regulären Würfeln auftretenden Körper, wie Chlorkalium, Chlorrubidium, Chlornatrium und chlorsaures Natrium, denn

KCl und $RbCl$ sind isomorph (K und Rb chemisch ganz analog),
KCl und $NaCl$ sind morphotrop (K und Na chemisch nicht ganz analog),
$NaCl$ und $NaClO_3$ sind isogon (chemisch völlig verschieden),

wie uns unzweideutig die Mischungsversuche lehren, da KCl und $RbCl$ sich wohl, KCl und $NaCl$ sich nicht innig mischen (es wachsen nur die Würfel parallel neben einander), ebensowenig wie mit $NaClO_3$, wie sich durch Fraktionierung der trocknen Krystallisationsprodukte in Jodmethylen leicht beweisen lässt. Die verfeinerte krystallographische Untersuchung, z. B. mittelst Ätzfiguren oder durch zum Vorscheinrufen anderer Krystallflächen in verschiedenen Lösungsmitteln, ist mit den Mischungsversuchen vollkommen im Einklang, indem die Körper einem verschiedenen Grad von Hemiëdrie angehören: $NaCl$ ist holoëdrisch, KCl und $RbCl$ hemiëdrisch, $NaClO_3$ tetartoëdrisch. Es können also nur die beiden mittleren, nicht aber die übrigen direkt isomorph sein, da hierfür — soweit sich unsere jetzigen Erfahrungen erstrecken — immer derselbe Grad von Hemiëdrie erforderlich ist.

Ein anderer Fall, wo der Wert physikalischer Untersuchungen sichtbar wird und die rein krystallographischen uns im Stiche lassen, ist der, wenn ein Doppelsalz auftritt, das — wie oft vorkommt — einem der beiden reinen Salze ähnlich sieht. Am auffallendsten tritt dies auf bei dem (hier weiter unten) behandelten Falle der Dolomite, wo das Nichtisomorphsein von $CaCO_3$, $MgCO_3$ und $CaMgC_2O_6$, obwohl alle drei in ganz ähnlichen Rhomboëdern krystallisieren, auf physikalischem Wege unzweideutig bewiesen werden kann.

Wir können also durch die kostbare Eigenschaft des innigen Mischungsvermögens zweier krystallinischer Substanzen die Gruppe der wirklich isomorphen Körper abtrennen. Eine besondere Eigenschaft dieser Gruppe, den morphotropen Körpern gegenüber, ist, dass nicht nur die chemische Analogie, sondern auch die krystallographische Analogie im strengsten Sinne des Wortes zutrifft, denn abgesehen von den geringen Winkel-

differenzen, sind hier Krystallsystem und Grad der Hemiëdrie immer genau dieselben.

Bei den sich nicht innig mischenden morphotropen Körpern ist die Krystallanalogie viel weniger scharf präzisiert. Gleichheit von System und von Hemiëdriegrad sind hier nicht erforderlich.[1]) Hexagonale und pseudo-hexagonale, quadratische und pseudo-quadratische, holoëdrische und hemiëdrische Körper können morphotrop sein. Hauptmomente sind bei der Vergleichung morphotroper Körper nur Habitus und Krystallwinkel. Besonders glaube ich, dass hierbei der Nachdruck auf das Auffallende in der Ähnlichkeit beider Formen muss gelegt werden und dass deshalb der äussere Habitus eine sehr grosse Rolle hierbei spielt, der, weil er den Nachteil hat, nicht quantitativ ausgedrückt werden zu können, heutzutage noch viel zu viel unterschätzt wird.

Ausser dem Mischungsvermögen, welches bei isomorphen Körpern wohl, bei morphotropen nicht vorkommt, und der krystallographischen Analogie, welche bei den ersten eine vollkommene, bei den letzteren in verschiedener Hinsicht eine mangelhafte ist, ist, wie schon hervorgehoben, auch chemisch zwischen beiden ein tiefer Unterschied anwesend, indem bei isomorphen Körpern eine fast vollkommene chemische Analogie, bei morphotropen nur ein chemischer Zusammenhang vorkommt.

Am deutlichsten tritt dieser Kontrast bei Additionsprodukten auf, z. B. bei einem Salze AB mit verschiedenen Mokekülen Krystallwasser, wie $AB + 6$ aq. und $AB + 7$ aq., oder bei AB und $AB + NH_3$ etc. Hierbei ist natürlich von chemischer Analogie und von Isomorphie keine Rede, wir können — wie es bei Substitutionsprodukten immer noch möglich ist — die Differenzen nicht durch äquivalente Stellvertretung von Atomen erklären, es kommt nur ein chemischer Zusammenhang vor, und wenn die betreffenden Körper unter sich deutliche krystallographische Beziehungen aufweisen, so sind es eben typische Beispiele von Morphotropie[2]), welche stark kontrastieren mit typischen Beispielen von Isomorphie wie Zink- und Nickelvitriol.

Schwieriger ist die Unterscheidung, wenn die chemische Analyse der reinen Körper nicht den gewünschten Aufschluss giebt, sondern, wenn

[1]) Solange die Eigenschaft des innigen Mischungsvermögens mit derjenigen der Gleichheit des Krystallsystems zusammengeht, kann man die morphotropen und isomorphen Körper gut trennen und es ist dies sogar angewiesen, während es nach meiner Ansicht nur schädlich (d. h. die Klarheit beeinträchtigend) wirken kann, mit Laurent von „Isomorphie in verschiedenen Systemen" zu reden.

[2]) Ich will noch ausdrücklich darauf hinweisen, dass obwohl derartige morphotropische Beziehungen oft vorkommen, sie da, wo man sie erwartet hätte (wie zwischen Salzen mit verschiedenen Wassermolekeln), auch ebenso oft gänzlich fehlen.

der chemische Kontrast beider Substanzen in der verschiedenen Art und Weise der Polymerisation besteht, z. B. zwischen zwei dimorphen Modifikationen einer Substanz, wie der hexagonale Kalkspat und der pseudohexagonale (rhombische) Aragonit, oder zwischen einem einfachen Salze und einem Doppelsalz, wie bei dem pseudo-hexagonalen (rhombischen) K_2SO_4 und dem hexagonalen K,Na-Sulfat. Obwohl man hier — und hier liegt nach meiner Ansicht ein Hauptfehler der heutigen Isomorphie — sich immer durch die Erklärung der Substitution gleichwertiger Molekule ohne Rücksicht auf ihren chemischen Charakter helfen kann, herrscht hier durchaus keine eigentliche chemische Analogie, sondern nur ein chemischer Zusammenhang, und die Entscheidung, ob hier Isomorphie oder Morphotropie vorliegt, kann nicht durch die chemische Analyse der reinen Produkte, sondern nur durch Mischversuche stattfinden, deren Resultat (z. B. dass durchaus keine Mischung erfolgt und folglich nur Morphotropie herrscht) oft später durch Ätzversuche oder durch optische Untersuchungen, welche gewöhnlich einen geringen Unterschied in dem Grad von Symmetrie nachweisen, bestätigt werden wird.

Ich glaube nach obigem, dass es wohl keine Zweideutigkeit zulässt, wenn wir K_2SO_4 für isomorph mit Rb_2SO_4, jedoch für morphotrop mit K,Na-Sulfat erklären; $MgCO_3$ für isomorph mit $FeCO_3$, jedoch für morphotrop mit $MgCaC_2O_6$; Aragonit für isomorph mit Witherit ($BaCO_3$), jedoch für morphotrop mit Kalkspat etc.

Obwohl es uns heutzutage noch völlig an einer genauen Kenntnis der inneren Struktur der festen Substanzen fehlt und jede theoretische Vertiefung in diesem Gebiet als voreilig erscheint, so können wir uns doch in unserem Geiste eine Vorstellung machen, wie die kleinsten für sich existierbaren Krystalle (Krystallmoleküle) zweier isomorphen Körper, damit sie sich im Krystallgebäude gegenseitig ersetzen (isomorph mischen) können, fast genau gleiche Grösse und Form haben müssen, wie durch den bekannten Vergleich der gleich grossen gelben und roten Backsteine in einer Mauer[1]) erläutert wird.

Zwei morphotrope Krystallmoleküle können dagegen eine ganz verschiedene Grösse oder überhaupt in ihren Formen in verschiedener Beziehung Abweichungen, z. B. in System und Hemiëdrie, zeigen, wodurch gegenseitige Ersetzung im Krystallgebäude unmöglich wird, obwohl unverkennbare Ähnlichkeiten in Habitus oder Krystallwinkeln jedoch sehr

[1]) Man soll sich aber hüten ihn zu erweitern, indem man meint, dass zwei Backsteine durch einen zweimal grössern (wie $2\overset{\text{I}}{R}$ durch $\overset{\text{II}}{R}$) ersetzt werden können. Dies kann eben bei isomorphen Mischungen nicht stattfinden. Die sich ersetzenden Krystallmolekeln sollen immer gleicher Grösse sein.

gut vorkommen können. Es können diese Fälle, wenigstens teilweise, dadurch erklärt werden, dass ein und derselbe ziemlich grosse Molekularkern in beiden Verbindungen vorkommt, welcher seinen morphologischen Einfluss ausübt, unabhängig wie die übrigen Atome der Verbindung, was Anzahl, Natur oder Gruppierung betrifft, beschaffen sind.[1])

Es kommt diese Ansicht einigermassen überein mit dem von Marignac und Klein[2]) im Jahre 1882 angegebenen Begriff von Massenisomorphismus, der wie folgt umschrieben wird: Wenn zwei Körper ein Element oder Gruppe von Elementen gemeinsam haben, welches bei weitem die übrigen Elemente der Verbindung an Schwere überwiegt, so sind beide Körper isomorph, wie auch die übrigen Elemente beschaffen sein mögen. Als typische Beispiele gelten u. a. die angebliche Isomorphie zwischen den Fluosilikaten, Oxyfluoniobaten und Oxyfluomolybdaten von Kalium und Zink, weiter die Isomorphie zwischen den Baryum- und Calciumkieselwolframaten und der Kieselwolframsäure selbst, auch die zwischen der Kieselwolframsäure und der Borowolframsäure, die zwischen den Wolframaten und den Borowolframaten des Ammoniums und des Baryums etc., obwohl die in Vergleich gezogenen Verbindungen ganz verschiedene Zusammensetzungen besitzen, wie z. B.

$9\,WO_3,\ B_2O_3,\ 2H_2O + 22$ aq.	(80·61% WO_3)
$12\,WO_3,\ SiO_2,\ 4H_2O + 29$ aq.	(80·98% WO_3)
$4\,WO_3,\ (NH_4)_2O + 8$ aq.	(83·00% WO_3)
$9\,WO_3,\ B_2O_3,\ 2(NH_4)_2O + 19$ aq.	(80·32% WO_3)
$4\,WO_3,\ BaO + 9$ aq.	(74·71% WO_3)
$9\,WO_3,\ B_2O_3,\ 2BaO + 18$ aq.	(74·88% WO_3)

Auch werden die von Scheibler[3]) untersuchten Metawolfromate, die ungeachtet des verschiedenen Krystallwassergehaltes ähnliche Formen aufweisen, für isomorph erklärt.

Eine Isomorpherklärung solcher chemisch durchaus verschiedener Verbindungen ruft das unangenehme Gefühl wach, dass die Konfusion im Gebiete der Isomorphie immer grösser wird, umsomehr, als man oft, um die fehlende chemische Analogie zu erzwingen, zu den abenteuerlichsten Erklärungen greifen muss, wie z. B. dass in den Oxyfluoniobaten der Sauerstoff als Ozon vorkommt und deshalb (weil dieser Körper das Jod in Freiheit stellen kann und somit als ein den Halogenen ähnlicher Körper betrachtet wird) das Fluor ersetzen kann, oder, wie bei der Isomorphie

[1]) Die Erklärung stammt — wenn ich nicht irre — von Pasteur her.
[2]) Bull. soc. min. **5**, 260. 1882.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 273.

zwischen Baryumkieselwolframat und der Kieselwolframsäure selbst, der Baryt als isomorpher Vertreter des Wassers auftreten kann.

Immer stärker wird das Bedürfnis, um die eigentliche Isomorphie, welche wohl immer mit chemischer Analogie Hand in Hand geht, zu trennen von der Eigenschaft, dass auffallende Formähnlichkeit auftreten kann bei Körpern, die chemisch verschieden sind oder nur höchstens (oft sehr entfernte) chemische Beziehungen aufweisen. Immer deutlicher wird es uns, dass nicht der ausschliessliche Vergleich der Krystalle uns weiter bringen kann.

Sehr gut sind die wahrgenommenen Formähnlichkeiten der oben angeführten Substanzen zu erklären durch einen gemeinsamen Molekularkern. Es sind eben ausgezeichnete Beispiele von Morphotropie. Fassen wir sie als solche auf, so ist es sofort ersichtlich, dass wir uns durchaus nicht anzustrengen brauchen, die Nebenatome für chemisch analog zu erklären: ob an dem grossen Kern kleinere Molekule wie H_2O, CaO, oder NH_3 hängen, oder ob 6 oder 7 Mol. aq. vorkommen, ist uns jetzt ziemlich gleichgültig: die einzige Erscheinung ist, dass der gemeinschaftliche Molekularkern sich deutlich verrät in der Krystallform.

Ich will noch besonders darauf weisen, dass nicht die Schwere (wie Marignac annimmt), sondern die Grösse des Molekularkernes entscheidend ist, denn auch ein grosser, die Form stark beeinflussender Molekularkern kann aus leichten Elementen zusammengesetzt sein, während anderseits die Ersetzung von leichten durch schwere Atome, z. B. K durch Cs oder Ca durch Pb etc. nicht den geringsten Einfluss auf die Form hat; wie es denn auch überhaupt a priori ersichtbar ist, dass die Schwere bei den Formen keine entscheidende Rolle spielen wird: nur das Volum des Kernes (das natürlich gegenüber dem der „Nebenatome" einigermassen beträchtlich sein mag, will es überhaupt unverkennbaren Einfluss ausüben) und die Gleichheit der Gruppierung der Atome in dem Kern sind hier entscheidend.

Ein ähnliches Beispiel in der Mineralogie bietet uns wahrscheinlich die Glimmergruppe. Die verschiedenen Glimmer, obwohl sie äusserlich die sehr auffallende Form von sechseckigen, äusserst dünn spaltbaren Tafeln besitzen, haben Zusammensetzungen, die durchaus nicht auf einfache Weise (wie dies z. B. bei der Feldspat- und Augit-Hornblende-Gruppe gelungen ist) mit einander durch Isomorphie in Einklang zu bringen sind.[1]) Ihnen allen gemeinsam ist jedoch wahrscheinlich ein

[1]) Erklärungen wie die in den jetzigen mineralogischen Lehrbüchern vorkommenden, dass in dem Biotit ein Nephelinsilikat $K_2(Al_2)Si_2O_8$ mit dem Olivinsilikat Mg_2SiO_4 isomorph gemischt vorkomme, können zwar zur Gedächtnis-

ziemlich grosser Molekularkern, der Veranlassung giebt zu den bei allen vorkommenden sechseckigen und ausgezeichnet basisch spaltbaren Blättchen, wie auch die anhängenden Atome beschaffen sind. Auch bei den Chloriten und den Talken tritt vielleicht ein ähnlicher, zu der Bildung von hexagonalen Blättchen Veranlassung gebender Kern auf. Zugleich wäre ein derartiger, verhältnismässig leichter Silikatkern (ebenso wie in den von Groth untersuchten morphotropen Benzolderivaten der *C* und *H* enthaltende Kern), ein Beweis dafür, dass nicht gerade die Schwere hier entscheidend ist.

Das Gebiet der Morphotropie ist viel weniger begrenzt als das der Isomorphie; es fehlt uns noch gänzlich an einem Kriterium für Morphotropie, wie wir ein solches (die Mischfähigkeit) glücklicherweise für die Isomorphie besitzen. Morphotrope Körper gehen allmählich durch Undeutlicherwerden der krystallographischen Beziehungen in solche mit völlig verschiedenen Formen über oder anderseits durch Zunahme der chemischen Kontraste in chemisch völlig verschiedene Substanzen (isogone Körper). Die Grenze wird hier schwer zu ziehen sein.

Und verlässt man das Gebiet der unbefangenen Wahrnehmung und greift man zur Forcierung von Krystallformen, die weder im Habitus noch in den Winkeln auffallende Übereinstimmung zeigen, zur gegenseitigen Ähnlichkeit, oder zwingt man zwei Körper zu einer chemischen Analogie, ohne auf den grundverschiedenen chemischen Charakter zu achten (z. B. indem man univalente durch bivalente Elemente ersetzt oder zwei gleichwertige, die nicht die geringste chemische Ähnlichkeit besitzen, wie *Mg* und *Ba*), so gerät man vollständig in die sterilsten Spekulationen, ohne wirklichen Gewinn für die Wissenschaft zu erzielen.

Nach meiner Ansicht kann man nur dadurch zur Klarheit in dem Gebiete der Isomorphie und Morphotropie kommen, dass man

1) möglichst viele Mischversuche macht bei Körpern, zwischen wel-

---

hilfe bei dem Erlernen der Zusammensetzung der betreffenden Mineralien, jedoch wohl nicht als befriedigende Erklärung gelten. Noch weniger die der kieselsäurereicheren Glimmer, wo man als weitere vikarierende Bestandteile noch die Säure $H_4Si_5O_{12}$ oder $H_4Si_2(SiO_4)_3$ und die Verbindung $O_4Si_5Fl_{12}$ auftreten lässt, wie in

Phlogopit $\left\{\begin{matrix} K_3Al_3(SiO_4)_3 \\ Mg_6(SiO_4)_2 \\ H_4Si_2(SiO_4)_3 \end{matrix}\right\}$, Zinnwaldit $\left\{\begin{matrix} (Li,K)_3Al_3Si_3O_{12} \\ O_4Si_5Fl_{12} \\ Fe_6Si_3O_{12} \\ H_4Si_5O_{12} \end{matrix}\right\}$, Lepidolith $\left\{\begin{matrix} (Li,K)_3Al_3Si_3O_{12} \\ O_4Si_5Fl_{12} \\ H_4Si_5O_{12} \end{matrix}\right\}$.

Jeder fühlt, dass man auf diese Weise wohl alles durch isomorphes Mischen erklären und die chemisch-heterogensten Verbindungen zur Übereinstimmung bringen kann.

chen man eine der beiden Eigenschaften vermutet, um dadurch die Fälle von wirklicher Isomorphie (resp. Isodimorphie) abzusondern;

2) von der grossen Zahl krystallographisch ähnlicher Körper nur diejenigen als morphotrop betrachtet, bei welchen auffallende Formanalogie angetroffen wird;

3) alle übrigen Körper als nichtisomorph und nichtmorphotrop aus diesem Gebiete verbannt.

Die grosse, jetzt bei dem Isomorphismus herrschende Konfusion, die leider bis zu fast völliger Lahmlegung dieses nützlichen Zweiges der Wissenschaft geführt hat, kann nach meinem Dafürhalten sehr gut auf diese Weise beseitigt werden.

Die beiden Eigenschaften, 1) die der innigen krystallinischen Mischung, welche auf die fast absolute Gleichheit in Form und Volum der Krystallmolekeln hinweist und somit die chemische Analogie als nützliches Resultat liefert und 2) die nur die äussere Ähnlichkeit hervorrufenden Einfluss eines gemeinsamen grossen Molekularkernes, ungeachtet wie die restierenden Atome, was Natur, Anzahl und Gruppierung betrifft, beschaffen sind, sind theoretisch so völlig verschieden und auch glücklicherweise fast immer praktisch (durch Mischungsversuche) zu unterscheiden, dass eine Verschmelzung beider (wie fast noch immer geschieht, indem man nur auf äussere Formähnlichkeit achtet) nicht ratsam ist, ja es sogar bedenklich erscheinen lässt, die eine (Isomorphie) als einen Spezialfall der andern (Morphotropie) zu betrachten, wie es von einigen Forschern vorgeschlagen ist. Besser ist es meines Erachtens, beide Eigenschaften wie gänzlich verschieden zu trennen, und sie in jedem speziellen Fall gut auseinanderzuhalten, besonders weil die erste Eigenschaft uns chemische Resultate verspricht, was (wenigstens vorläufig) nicht bei der letzteren der Fall ist.

V. Der Isomorphismus zwischen Kaliumsulfat und Natriumsulfat.

Eins der lehrreichsten Beispiele von komplizierten Isomorphieverhältnissen ist das der beiden wichtigsten Alkalisulfate, welches noch deshalb ein erhöhtes Interesse gewinnt, weil es schon mehrmals Gegenstand chemischer und krystallographischer Untersuchungen gewesen ist.

Kaliumsulfat (K_2SO_4) krystallisiert immer wasserfrei in rhombischen Krystallen, welche jedoch einen deutlich hexagonalen Habitus besitzen.

Natriumsulfat (Na_2SO_4) krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur wasserhaltig mit 10 Molekülen H_2O als Glaubersalz; aus schwach

erwärmten Lösungen (über 33° C.) jedoch wasserfrei in ebenfalls rhombischen Krystallen, welche jedoch keinen hexagonalen Habitus besitzen.

Die Frage ist: sind beide wasserfreie Sulfate isomorph oder nicht und was findet statt, wenn man beide aus gemeinschaftlichen Lösungen krystallisieren lässt?

Das Beispiel ist deshalb besonders lehrreich, weil hier die Verführung um beide Salze wegen ihrer analogen Zusammensetzung und der Gleichheit ihrer Krystallsysteme für direkt isomorph zu halten sehr gross ist. Denn obwohl die Krystalle sich durchaus unähnlich sehen, kann man — wie immer — auch hier durch Multiplikation mit Faktoren die beiden Axenverhältnisse miteinander in Einklang bringen, indem man z. B. die Axen b und c vertauscht und letztere mit $^3/_5$ multipliziert. Dass ein derartiges Forcieren der Formen und Vernachlässigen der Mischungsversuche zu durchaus falschen Ansichten führen kann, ist wohl einleuchtend.

Gehen wir kurz den bis jetzt stattgefundenen Untersuchungen nach.

Der erste, welcher die Produkte der Zusammenkrystallisierung der beiden Alkalisulfate eingehend chemisch erforschte, war H. Rose.[1]) Seine Aufmerksamkeit wurde im Jahre 1841 auf dieses Salzpaar gelenkt durch die merkwürdige Lichterscheinung (Phosphorescenz), welche beim Auskrystallisieren der Lösungen der geschmolzenen Mischungen entstand. Rose stellte direkt bei diesen Untersuchungen die zwei Hauptsachen fest, 1) dass aus gemeinschaftlicher wässeriger Lösung der beiden Sulfate in der Kälte nicht das Na_2SO_4 wie gewöhnlich als Glaubersalz mit 10 aq. auskrystallisiert, jedoch ein wasserfreies Doppelsalz sich ausscheidet, 2) dass die Krystalle dieses Doppelsulfates fast vollständig die Form des gewöhnlichen schwefelsauren Kalis besitzen.

Für das Doppelsalz nimmt er auf Grund einer SO_3-Bestimmung zu 48·3 bis 48·5 % die Zusammensetzung $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$ an. Bei anderen fand er durch eine Kali-Bestimmung als K_2PtCl_6 35·7 respektive 34·8 % K_2O, was auf eine Zusammensetzung von $3K_2SO_4 + 2Na_2SO_4$ führen würde. Er lässt es deshalb unentschieden, ob das Doppelsalz in verschiedenen Verhältnissen auskrystallisieren kann oder ob es mechanisch gemischt mit K_2SO_4 sich abscheidet.

Mitscherlich[2]) beschrieb 1843 die bei der fabrikmässigen Bearbeitung des Kelps auf Jod in Schottland als Nebenprodukt erhaltenen Alkalisulfatkrystalle. Sie zeichnen sich durch ihre eigentümliche Form,

[1]) Pogg. Ann. **52**, 452. 1841.
[2]) Pogg. Ann. **58**, 468. 1843.

flache hexagonale Tafeln aus, welche in England zu dem Namen „plate sulphate of potash" Veranlassung gegeben haben. Mitscherlich untersuchte sie eingehend krystallographisch: er fand durch Winkelmessungen, dass sie hexagonal waren, was durch die optische Untersuchung, die sie als einaxig erwies, völlig bestätigt wurde. Die Tafeln waren nach oP stark entwickelt mit seitlicher Begrenzung durch Pyramidenflächen. — Mit der chemischen Untersuchung war Mitscherlich weniger glücklich: obwohl die Krystalle aus stark natriumhaltiger Mutterlauge entstanden waren, erklärte er sie für reines schwefelsaures Kalium, so dass dies Salz dimorph sein würde. Auch war er sogar der Meinung, dass aus gemeinschaftlichen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat kein Doppelsalz auskrystallisiere, sondern dass höchstens nur Aneinanderkrystallisierungen (also inhomogene Krystalle) entstehen würden. — Diese Ansicht war also schnurgerade den vorher von Rose erhaltenen Resultaten entgegengesetzt. Es unterliegt jetzt wohl keinem Zweifel, dass Mitscherlich sich hier geirrt hat. Aus den ausführlichen Untersuchungen Pennys, der dieselben flachen Tafeln von „plate sulphate" untersuchte, geht ihr ansehnlicher Natriumgehalt hervor. Auch ist das Auskrystallisieren eines natriumreichen Doppelsalzes aus gemischten Lösungen beider Sulfate durch zahlreiche Untersuchungen genügend bewiesen, besonders durch eine Reihe Analysen von Gladstone,[1]) welcher 1854 das Doppelsalz auf zahlreiche, sehr abweichende Weisen darstellte, z. B. ausser durch Mischen der Lösungen beider Sulfate, noch durch Zusammenschmelzen von K_2SO_4 und Na_2SO_4, von K_2SO_4 und $NaCl$, von $KHSO_4$ und Na_2CO_3 etc., und hierbei immer beim Krystallisieren der Lösungen dieselben hexagonalen Pyramiden bekam, die den Krystallen des reinen rhombischen Kaliumsulfats so durchaus ähnlich sahen. Er fand, dass die Analysen kein Doppelsalz aus gleichen Molekülen beider Sulfaten ergaben, sondern dass die Krystalle reicher waren an Kaliumsulfat, nämlich im Mittel $5\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Penny[2]) untersuchte bald darauf eingehend die plattenförmigen Krystalle aus der Mutterlauge des Kelps und zeigte erstens den von Mitscherlich übersehenen Natriumgehalt deutlich an, indem er die Lösung der isolierten Krystalle mit BaN_2O_6-lösung präzipitierte: die von den $BaSO_4$ abfiltrierte Lösung ergab beim Eindampfen deutlich die $NaNO_3$-rhomboëder neben den KNO_3-prismen. Als Mittel aus 12 Analysen fand auch er hier kein Doppelsalz aus gleichen Molekülen, sondern die Verbindung $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

[1]) Quart. Journ. Chem. Soc. **6**, 106. 1854.
[2]) Philos. Magaz. **10**, 401. 1855.

Dass hier keine Mischung, sondern wirklich eine Verbindung der beiden Sulfate vorliegt, schliesst er aus den von K_2SO_4 sehr abweichenden Eigenschaften: 1) das grosse spezifische Gewicht: er fand für K_2SO_4 ein spezifisches Gewicht von 2·6438, und für das des Doppelsalzes ein solches von 2·6682; 2) die auffallend leichte Schmelzbarkeit des Doppelsalzes, was schon Rose aufgefallen war; 3) die bedeutend leichtere Löslichkeit, indem 100 Teile kochendes Wasser 40·8 Teile des Doppelsalzes und nur 29 Teile des K_2SO_4 lösen. — Der übrige Teil seiner Abhandlung ist der ausführlichen Untersuchung des Phosphoreszierens des Doppelsalzes beim Auskrystallisieren und vielen hierauf influenzierenden Umständen gewidmet.

Ein folgender Forscher, der die Salze untersuchte, war von Hauer.[1]) Auch er fing an mit den tafelförmigen Krystallen, welche in Glasgow aus Kelplauge gewonnen werden. Er fand eben wie Penny ihre Zusammensetzung $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$. Schrauf, welcher die Krystalle untersuchte, fand, dass sie optisch einaxig waren und vorherrschend aus der Basis mit seitlicher Begrenzung von ∞P bestanden. Von Hauer stellte später das Doppelsalz durch Krystallisieren aus einer Lösung der gemischten Sulfate her. Hieraus bildeten sich nicht die tafelförmigen Krystalle, sondern lange, hexagonale Säulen. Ihre Analyse (durch SO_3-Bestimmung) lieferte wieder dieselbe Zusammensetzung wie die früher untersuchten flachen Kelpkrystalle. Brachte man einen solchen in die Lösung, so wuchs er hierin weiter fort, indem er dicker, also mehr säulenförmig wurde; der charakteristische tafelförmige Habitus ging also hierdurch verloren.

Durch die Versuche von Hauers ist also wohl ausgemacht, dass die tafelförmigen englischen Krystalle und die bei Versuchen im kleinen auftretenden Prismen oder Pyramiden identisch sind.

Eine sehr ausführliche Untersuchung fand derselbe Gegenstand seitens des bekannten italienischen Mineralogen Scacchi zum Teil.[2]) Dieser Forscher fand wiederum, dass reine Auflösungen von schwefelsaurem Kali unter allen Umständen nur rhombische Krystalle gaben und dass hexagonale Krystalle erst entstanden bei natronhaltigen Lösungen. Er fand, dass aus derartigen Lösungen sowohl rhombische Krystalle,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **83**, 356. 1861.

[2]) Della Polisimmetria dei Cristalli. Die ursprüngliche Abhandlung wurde in den Berichten der neapolitanischen Akademie (Atti della Reale Accademia delle Scienze di Napoli 1863. 10—69) publiziert; das Original war mir leider nicht zugänglich. Einen Auszug dieser Arbeit lieferte Rammelsberg in der Zeitschr. d. deutschen geologischen Gesellschaft **17**, 35. 1865.

welche aus fast reinen K_2SO_4 (97·1 %) bestanden, als hexagonale Krystalle entstanden. Der Gehalt von Na_2SO_4 dieser letzten wechselte von 15·3 bis 23·8 %, so dass die Zusammensetzung zwischen $4^1/_2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ und $2^1/_2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ schwankte.

Rammelsberg[1]) will die von Rose unentschieden gelassene Frage, ob die aus *KNa*-Sulfatlösung sich absetzenden hexagonalen Krystalle ein Doppelsalz von bestimmter und beständiger Zusammensetzung oder eine isomorphe Mischung der beiden Sulfate seien, in letzterm Sinne beantwortet haben, und zwar auf Grund der zahlreichen unter sich sehr stark abweichenden Analysen. Nach ihm sollen also K_2SO_4 und Na_2SO_4 isomorph sein, was „sich auch hinsichtlich ihrer gewöhnlich rhombischen Formen unbedenklich annehmen lässt, wie Hausmann schon längst bemerkt hat", während weiter „die Übereinstimmung im Habitus des rhombischen Kalisalzes und des hexagonalen Kalinatronsalzes ein neuer Beweis für die Isomorphie von K_2SO_4 und Na_2SO_4 ist". Ich kann mich mit dieser Argumentation nicht einverstanden erklären, wie ich nachher auseinandersetzen werde. Auch der Schluss, dass beide Sulfate isomorph sind auf Grund der Analysendifferenzen des hexagonalen *KNa*-Sulfats bei verschiedenen Forschern, ist umsomehr befremdend, indem Rammelsberg eben die Zuverlässigkeit der meisten, nur aus einer SO_3-Bestimmung bestehenden, indirekten Analysen bezweifelt.

Mahony[2]) untersuchte 1870 wiederum die Glasgower „plate sulphate"-Tafeln. Er fand sie etwas natronreicher als Penny und glaubte, dass dieser Forscher durch Mutterlaugeeinschlüsse verunreinigte Krystalle untersucht hat. Der Unterschied ist jedoch nicht gross, indem Mahony in ganz reinen ausgesuchten Krystallen 77·60 % K_2SO_4 fand, was ungefähr der Formel $2^3/_4\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ entspricht.

G. vom Rath[3]) untersuchte 1873 hexagonale Prismen von *KNa*-Sulfat, welche zu Roccalmuto in Sicilien mit Steinsalz vorkommen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $4\,K_2SO_4 + 3\,Na_2SO_4$.

Alle oben genannten Forscher beschäftigten sich mehr ausschliesslich mit der Untersuchung des Doppelsalzes. Wyrouboff versuchte 1879 die schon von Rammelsberg berührte Frage nach dem Isomorphismus von K_2SO_4 und Na_2SO_4 zu lösen.

In seiner ersten Arbeit[4]) über diesen Gegenstand erklärte er, obwohl K_2SO_4 einen Prismenwinkel von 120° 24′ und Na_2SO_4 einen solchen

[1]) Zeitsch. d. d. geol. Gesell. **17**, 56. 1865. [2]) Chem. News **21**, 150. 1870.
[3]) Pogg. Ann. Ergänzungsb. **6**, 359. 1873. [4]) Bull. soc. min. **2**, 98. 1879.

von 129° 20′ besass, auf Grund der früher angeführten Analysen Scacchis, die beiden Sulfate für direkt isomorph und will sogar die Erklärung der isodimorphen Mischung nicht zulassen. Weiter weist er darauf hin, dass K_2SO_4 und Na_2SO_4 sich nicht wie zwei echt isomorphe Körper in jedem Verhältnis mischen, sondern nur eine beschränkte Zahl Mischungen liefern, welche sich durch die Molekularverhältnisse $6K1Na$, $5K1Na$, $4K1Na$, $3K1Na$, $2\frac{1}{2}K1Na$ ausdrücken liessen.

In einer folgenden Arbeit[1]) widerruft er die Ansicht der direkten Isomorphie und direkten Mischung von K_2SO_4 und Na_2SO_4, und nimmt eine solche zwischen dem hexagonalen Doppelsalz und dem rhombischen K_2SO_4 an, obwohl auch diese sich nicht in jedem Verhältnis mischen, sondern meistens in der Nähe des hexagonalen Doppelsalzes bleiben. Eine ununterbrochene Mischungsreihe zwischen einfachem Salz und Doppelsalz existiert also nach diesem Forscher nicht, sondern neben einigen natronarmen rhombischen Mischungen in der Nähe von K_2SO_4 scheiden sich natronreiche hexagonale Mischungen in der Nähe des Doppelsalzes ab. Er erklärt den Umstand, dass sich nicht alle zwischengelegenen isomorphen Mischungen vorfinden, durch den Unterschied in Löslichkeit von K_2SO_4 und Na_2SO_4.

Wyrouboff hat selbst auch einige hexagonale (optisch einaxige) Krystalle analysiert (leider nur mittels SO_3-Bestimmung) und findet eine Zusammensetzung zwischen $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$ und $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$ schwankend. Er betrachtet jedoch $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$ wie die wahrscheinlichste Zusammensetzung des Doppelsalzes.

In letzterer Zeit (1889) sind noch Krystalle des Doppelsalzes, welche in der Kainit- und Steinsalzregion in Douglashall bei Westerregeln vorkommen, von Bücking[2]) untersucht worden. Er fand, dass sie hexagonal und optisch einaxig waren. Die Krystalle waren auch ebenso wie die „plate sulphate"-Krystalle tafelförmig nach oP entwickelt und von Prisma und Rhomboëder begrenzt. Die von Geserick ausgeführte Analyse ergab eine Zusammensetzung von $2\frac{1}{2}K_2SO_4 + Na_2SO_4$ resp. $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Wie aus dem hier oben Mitgeteilten ersichtlich ist, sind wir noch ganz im Ungewissen, was bei der Krystallisation aus gemeinschaftlichen Lösungen der beiden Alkalisulfate stattfindet: Fast jeder Forscher erhält andere Resultate als seine Vorgänger, fast alle möglichen Mei-

---

[1]) Bull. soc. min. **3**, 202. 1880.
[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. **15**, 561. 1889.

nungen, wie direkter Isomorphismus zwischen K_2SO_4 und Na_2SO_4, Isomorphismus zwischen den einfachen Salzen und dem Doppelsalz, Bildung mehrerer Doppelsalze in verschiedenen Verhältnissen u. s. w. sind vertreten. Und allerdings ist fast jede Erklärung möglich bei den stark schwankenden Analysenresultaten.

Die Hauptfrage, welche zu lösen ist, ist diese: Wie ist das Doppelsalz, welches ohne Zweifel vorkommt, zusammengesetzt? Hierüber sind schon die Meinungen sehr verschieden, wie sich aus folgender Reihe von angegebenen Zusammensetzungen ergiebt:

$5\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (Gladstone)
$3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (Penny)
$2^1/_2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (Scacchi)
$2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (Rose)
$1^1/_2\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (Id.)
$1^1/_3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$ (v. Rath).

Anfänglich vermutete ich, dass das Doppelsalz aus gleichen Molekülen der beiden Sulfate zusammengesetzt sein würde und stützte dies 1) darauf, dass wegen der Formähnlichkeit des K_2SO_4 und des Doppelsalzes beide nicht gut auseinandergehalten sind und deshalb ein Gemisch beider analysiert sei, was der grosse K_2SO_4-Gehalt erklären würde, 2) dass von einigen Forschern (Rose und v. Rath) Zusammensetzungen gefunden sind, die dem Doppelsalz aus gleichen Molekülen sehr nahe kamen, und 3) dass andere ähnliche Doppelsalze aus gleichen Molekülen der einfachen Salze bestehen, wie die von Rammelsberg und Scacchi untersuchten $LiKSO_4$ und $Li(NH_4)SO_4$. —

Es ergaben jedoch die chemischen Analysen, welche ich an dem reinen hexagonalen Doppelsalze anstellte, dass solches ganz bestimmt nicht der Fall ist.

Das Hauptgewicht bei diesen Untersuchungen glaubte ich auf die Isolierung des Doppelsalzes in reinem Zustande zu legen. Deshalb wurden nicht bloss die aus einer gemeinschaftlichen Lösung von beiden Alkalisulfaten ausgeschiedenen hexagonalen Krystalle analysiert (I), sondern auch noch die reinsten Krystalle durch Fraktionierung in Jodmethylen isoliert, was zufälligerweise ganz leicht ging, indem (wie ich später zeigen werde) das Doppelsalz schwerer ist, als jedes der einfachen Salze. Die schwersten Krystalle (II) bestehen also aus reinem Doppelsalz. Um schliesslich noch der Gefahr von inhomogenen Krystallen zu entgehen, wurden einige zerstossen und der Grus in Jodmethylen durch Xylolzufügung fraktioniert und auch hier die schwerste Portion abgezapft, mit Benzol reingespült und analysiert (III).

Was die Analyse betrifft, so wurde von der SO_3-Bestimmung als $BaSO_4$ Abstand genommen. Diese ist, ausschliesslich angewendet als indirekte Analyse, wie ich glaube, nicht genau genug zur Ermittlung der Zusammensetzung, indem kleine Fehler sehr vergrössert auf das Endresultat übergehen.[1]) Weiter ist sie als Kontrolle für die Kalibestimmung vollkommen überflüssig, indem beide Salze nur als neutrale Sulfate im Doppelsalz vorkommen.

Es fand deshalb nur die Kalibestimmung statt und zwar auf zweierlei Weise, indem einesteils die Sulfate in die Chloriden übergeführt und das Kali als K_2PtCl_6 gewogen wurde, andernteils die Finkenersche Methode angewandt wurde: Niederschlagen des K_2PtCl_6 und Na_2SO_4 mittelst Alkohol, Glühen des Niederschlags im Wasserstoffstrom und Wägung des ausgelaugten Platins. Sowohl das Pt wie das K_2PtCl_6 wurde direkt in K_2SO_4 umgerechnet.

Die Resultate sind die folgenden:

	I Krystalle aus der Lösung	II In Jodmethylen fraktionierte Krystalle	III In Jodmethylen fraktionierter Krystallgrus
K_2SO_4	79·2%	77·3%	77·9%

Da vorläufige Versuche an abgewogenen Gemischen der einfachen Sulfate mir ergaben, dass die Fehler im K_2SO_4-Gehalt leicht 0·5 bis 1% betragen können, glaube ich mit fast völliger Sicherheit behaupten zu können, dass das Doppelsalz die Formel $3K_2SO_4 + Na_2SO_4$ oder $K_3Na(SO_4)_2$, welche 78·62% K_2SO_4 verlangt, besitzt.[2])

Ich will schliesslich noch ganz besonders betonen, dass die Konstanz der Zusammensetzung des Doppelsalzes viel besser durch eine physikalische Eigenschaft, welche sich genau messen lässt, angezeigt wird, als durch die immer mehr schwankenden chemischen Analysen. So beweist auch in diesem Fall das, wie ich nachher zeigen werde, fast absolut konstante spezifische Gewicht des reinen Doppelsalzes, dass jede Beimischung aus-

[1]) Um so mehr weil der Kontrast im SO_3-Gehalt zwischen K_2SO_4 und Na_2SO_4 wegen der nicht sehr bedeutenden Differenz der Atomgewichte von K und Na nicht sehr gross ist. Nur wo dieser Kontrast gross ist, wie z. B. zwischen Li_2SO_4 und Tl_2SO_4, würde die indirekte Analyse besser an ihrem Platz sein.

[2]) Dass das Doppelsalz nicht nach gleichen Molekeln zusammengesetzt sein kann, zeigt sich schon dadurch, dass wenn man eine Lösung von gleichen Molekeln bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt, erst die kleinen hexagonalen Doppelsalzkrystalle und schliesslich grosse Glaubersalzkrystalle entstehen. Auch wenn man die Lösung in der Wärme verdampft, sieht man, wie neben den hexagonalen Krystallen deutlich die viel stärker doppelbrechenden Krystalle des wasserfreien Na_2SO_4 entstehen.

geschlossen ist und man mit einer bestimmten chemischen Verbindung zu thun hat.

Nachdem also — wie ich glaube — die chemische Zusammensetzung des Doppelsalzes im vorigen klar gelegt worden ist, werde ich zu den Mischungsversuchen übergehen.

Wie gewöhnlich wurde damit angefangen, die hierbei auftretenden Krystalle der beiden einfachen Salze und des Doppelsalzes zu beobachten.

Kaliumsulfat (K_2SO_4) krystallisiert aus wässerigen Lösungen in rhombischen Krystallen, welche jedoch erstens durch ihren Prismenwinkel (120° 24′) und zweitens durch die nie fehlenden Flächen ($\infty \breve{P}\infty$ und $2\breve{P}\infty$) aus der brachydiagonalen Zone einen ausgesprochenen hexagonalen Habitus besitzen. Sie bilden teilweise vertikal-säulenförmige, teilweise pyramidale Krystalle, welche letzteren Quarzdihexaëdern täuschend ähnlich sehen. Das Axenverhältnis ist nach Mitscherlich

$$a:b:c = 0{\cdot}5727:1:0{\cdot}7464,$$

worin sich die pseudo-hexagonale Symmetrie ausspricht durch die Annäherung des Verhältnisses der beiden horizontalen Axen a und b an

$$0{\cdot}577:1 = \frac{1}{\sqrt{3}}:1.$$

Dass die Krystalle jedoch nicht wirklich, sondern nur pseudo-hexagonal sind, ergiebt sich sofort durch die optische Untersuchung. Schleift man eine Platte parallel zur Basis, so zeigt sich im konvergent-polarisierten Lichte deutlich die zweiaxige Interferenzfigur: ein Kreuz, das sich bei Drehung öffnet und in zwei getrennte Hyperbeln zerfällt. Dies in Verbindung mit der parallelen Auslöschung der säulenförmigen Krystalle beweist unzweideutig die Zugehörigkeit zum rhombischem System.[1]) Die Vertikalaxe ist Bisektrix, der wahre Axenwinkel $2V = 66° 30'$ nach Des Cloizeaux.

Merkwürdig ist die oft vorkommende Bildung von Zwillingen oder Drillingen (resp. Sechslingen) nach ∞P (wie es auch andere pseudo-

[1]) Beiläufig will ich hier noch erwähnen, dass ein bei gewöhnlicher Temperatur optisch-einaxiges Kaliumsulfat niemals sicher nachgewiesen ist. Auch ich konnte an zahlreichen Krystallen aus wässeriger Lösung immer nur zweiaxige auffinden. Die in den Lehrbüchern (z. B. Naumann-Zirkels Mineralogie) vorkommenden Angaben der hexagonalen Modifikation von K_2SO_4 entstammen wohl der fehlerhaften Beobachtung Mitscherlichs, welcher das Doppelsalz für das einfache Salz ansah. Mit diesem Fehlen der hexagonalen Modifikation bei gewöhnlicher Temperatur steht durchaus nicht im Widerspruch, dass das K_2SO_4, wie Mallard zeigte, in der Glühhitze vorübergehend hexagonal wird.

hexagonale Substanzen wie Aragonit, Cordierit etc. zeigen), welche oft scheinbar wie einfache Krystalle aussehen. Im polarisierten Lichte zeigen die Schliffe nach der Basis den komplizierten Aufbau.

Mikroskopisch charakterisieren sich die K_2SO_4-Krystalle, wie sie z. B. durch Verdunsten eines Tropfens der Lösung auf einem Objektglas entstehen, durch ihre auffallend geringe Doppelbrechung: sie zeigen fast immer nur Grau und Blassblau I. Ordnung, die dünnsten Tafeln hellen kaum auf zwischen gekreuzten Nikols.

Die Form dieser mikroskopischen Krystalle ist oft die von rektangulären Tafeln ($\infty\breve{P}\infty$) mit seitlicher Randzuschärfung durch $\infty\breve{P}$ und $2\breve{P}\infty$.

Beim Erhitzen dekrepitieren die Krystalle äusserst heftig. Es ist dies, wie Mallard[1]) zeigte, nicht eine Folge der eingeschlossenen Mutterlauge, welche sich in Dampf verwandelt (wie es z. B. bei Chlornatrium der Fall ist), sondern einer völligen Änderung der Molekularstruktur, indem sich die vorher einheitlich polarisierenden Krystalle in ein Aggregat von feinen Zwillingslamellen verändern. Es lässt sich das Experiment leicht an unter dem Mikroskop ausgesuchten, völlig einschlussfreien Krystallen wiederholen. Das Zerspringen der Krystalle ist hier also eine Folge der durch die Wärme hervorgerufenen Bewegung und Umlagerung der Moleküle.

Das Doppelsalz ($3K_2SO_4 + Na_2SO_4$) bildet aus einer wässerigen Lösung der beiden Sulfate Krystalle, welche denen des reinen K_2SO_4 täuschend ähnlich sehen: es kommen dieselben sechsseitigen Prismen und Pyramiden vor, welche aber hier wirklich hexagonal d. h. optisch einaxig sind, wie sich ergiebt, wenn man eine nach der Basis geschliffene Platte im konvergent-polarisierten Lichte untersucht; das schwarze Kreuz bleibt während der Horizontaldrehung geschlossen. Lässt man einen Tropfen der Lösung auf einem Objektglas verdunsten, so bilden sich meist wasserklare Säulen mit basischer Endigung ($\infty P, oP$), welche parallel zur Längsseite auslöschen. Sie besitzen bedeutend stärkere Doppelbrechung als das K_2SO_4, indem sehr lebhafte Polarisationsfarben erscheinen. Hat man also beide in gemeinschaftlicher Lösung, so lassen sich durch Verdunsten eines Tropfens unter dem Mikroskop deutlich die mit lebhaften Farben polarisierenden Doppelsalzsäulchen von den blass gefärbten K_2SO_4-Säulchen unterscheiden.

Da aus reinen wässerigen Lösungen des KNa-Sulfates immer py-

---

[1]) Bull. soc. min. 5, 155. 1882.

ramidale oder prismatische Krystalle[1]) entstehen, ist es merkwürdig, dass die im grossen aus der Kelplauge zur Darstellung des Jods in Schottland entstehenden Krystalle immer den ganz abweichenden Habitus von flachen hexagonalen Tafeln (oR mit R und ∞R) besitzen. Aus der Kelplauge entstehen, wie ausdrücklich hervorgehoben wird, nur diese Tafeln und niemals pyramidale oder prismatische Formen.

Ähnliche flache Tafeln sind von Vom Rath im Steinsalz zu Roccalmuto auf Sizilien und neuerdings von Bücking im Steinsalz und Kainit bei Westerregeln gefunden.

Schon früher erwähnte ich, wie von Hauer[2]) zeigte, dass, wenn man derartige Tafeln in eine konzentrierte Lösung des Doppelsalzes bringt, sie darin weiter fortwachsen, wobei jedoch beim Dickerwerden der Krystalle die Pyramidenflächen auf Kosten der Basis grösser werden, so dass schliesslich wieder das gewöhnliche Dihexaeder entsteht.

Da wir hier offenbar mit der bekannten Erscheinung zu thun haben, dass die Krystallform stark influenziert wird durch Anwesenheit einer anderen Substanz in der Lösung, welche Substanz jedoch nicht von den Krystallen aufgenommen wird (wie z. B. Chlornatrium in ureumhaltiger Lösung als Oktaeder, Alaun in schwach ammoniakalischer Lösung als Würfel sich abscheidet u. s. w.), stellte ich Versuche an, um diese abweichende Form durch Beimischen anderer Substanzen in der Lösung zu erhalten.

Da in den zwei angeführten Vorkommnissen (Roccalmuto und Westerregeln) die Krystalle in Steinsalzlagern vorkommen, während auch die Kelplauge stark chlornatriumhaltig ist, kam ich auf die Vermutung, dass $NaCl$ die formbeeinflussende Substanz war und glaube sie auch darin gefunden zu haben. Bringt man nämlich in einen Tropfen kalter konzentrierter Lösung des Doppelsalzes unter dem Mikroskop einige Kochsalzkryställchen, welche sich leicht darin lösen, so fängt nach einiger Zeit das Doppelsalz als kleine hexagonale Tafeln an zu krystallisieren und später beginnt auch das $NaCl$ in kleine Würfel sich abzuscheiden. Die Erscheinung ist noch frappanter, wenn man neben diesem Tropfen Doppelsalzlösung einen anderen bringt, welchen man ohne $NaCl$ verdampfen lässt; hier entstehen nur die langen hexagonalen Säulchen.

Sehr merkwürdig ist, dass Beimischung von Chlorkalium die Ge-

[1]) Aus einer ziemlich ansehnlichen Quantität Lösung (z. B. in einer Krystallisierschale) entstehen fast immer Pyramiden, aus einem Tropfen auf dem Objektglas dagegen Säulen mit oP. Dass beide Formen aber identisch sind, wird durch zahlreiche Übergänge (Pyramiden mit Prismen) bewiesen.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie 83, 357. 1861.

staltsänderung nicht zum Vorschein bringt: es krystallisieren dann nur die langen Säulen aus.

Auch bei Versuchen im grossen (z. B. in Krystallisierschalen) erhält man dünne und dicke hexagonale Täfelchen, die jedoch immer nur klein (1 Millimeter) bleiben. Die Krystalle sind sehr schön ausgebildet und oft flächenreich; die gewöhnliche Kombination ist oR, $+R$, $-R$, ∞R. Sie geben ein prachtvolles einaxiges Interferenzbild. (Es ist wohl zu beachten, dass nicht eine geringe *NaCl*-Zufügung genügt, sondern dass man sehr stark kochsalzhaltige Lösungen bedarf, um die Täfelchen zu bekommen.)

Das Axenverhältnis des Doppelsalzes ist nach Mitscherlich 1 : 1·30, oder besser nach den jüngsten von Bücking angestellten genaueren Messungen

$$a : c = 1 : 1{\cdot}2879.$$

Eine ungeachtet der Schwierigkeit des Hervorrufens der Ätzfiguren wohl so gut wie gelöste Frage ist die, ob das Doppelsalz holoëdrisch-hexagonal oder hemiedrisch (rhomboëdrisch) krystallisiert. Nach Bücking und Scacchi ist nämlich das letztere viel wahrscheinlicher, indem erstens die Ausbildung der tafelförmigen Krystalle eine deutlich rhomboëdrische ist, während zweitens bei anscheinend holoëdrisch entwickelten pyramidalen Krystallen die Pyramidenflächen abwechselnd glänzend und matt sind, und schliesslich die Zwillinge, denen die Basis oP gemeinsam ist (wie das Doppelsalz sie oft bildet), unmöglich bei den hexagonalen Krystallen vorkommen könnten, wenn sie nicht rhomboëdrisch wären.

Natriumsulfat (Na_2SO_4) krystallisiert aus warmen wässerigen Lösungen (über 33°) wasserfrei aus[1]) in vollkommen klaren Pyramiden,

[1]) Thomsen (Thermochemische Untersuchungen III, 122) hat bestritten, dass das bis jetzt auf Grund zahlreicher Analysen als Na_2SO_4 angenommene Salz wirklich wasserfrei ist, indem er die aus der warmen konzentrierten Lösung abgeschiedenen Krystalle auf dem Saugtrichter von der Mutterlauge trennte und nachwies, dass sie 1·1 Molekel Wasser enthielten, so dass er die Krystalle für $Na_2SO_4 + H_2O$ hielt. Es ist jedoch leicht ersichtlich, dass die an den Krystallen haftende Lösung als $Na_2SO_4 + 10$ aq. erstarren muss. Saugt man wirklich die Krystalle auf die angegebene Weise ab, und bringt man sie unter das Mikroskop (indem man sie zur Erhöhung der Durchsichtigkeit mit etwas Benzol übergiesst), so zeigt sich deutlich, wie die lebhaft polarisierenden Na_2SO_4-Krystalle mit einer dünnen Kruste des sehr schwach doppelbrechenden Glaubersalzes umgeben sind. Eine Analyse dieses Gemisches liefert selbstredend einen geringen Wassergehalt.

Um den vollgültigen Beweis zu liefern, habe ich die trocknen Krystalle (die man entweder durch Herausheben mit der Pinzette aus der heissen Glaubersalzlösung oder besser durch völliges Trockendampfen dieser bei 30°—40° erhält) gröb-

welche nach den Messungen von Mitscherlich rhombisch sind. Ihr Axenverhältnis ist nach diesem Forscher

$$a:b:c = 0{\cdot}4734:1:0{\cdot}8005.$$

Die Krystalle unterscheiden sich schon auf den ersten Blick von denen des ebenfalls rhombischen K_2SO_4 dadurch, dass der Habitus nicht pseudohexagonal ist, indem ihnen das Brachydoma fehlt. Es entstehen nur einfache Pyramiden (woran untergeordnet ∞P und oP vorkommen), die sich von denen des K_2SO_4 noch dadurch unterscheiden, dass sie spitzer sind. Weder säulenförmige noch tafelförmige Krystalle kommen vor [1]).

Die gewöhnliche Darstellungsweise des wasserfreien Na_2SO_4 ist die, dass man eine Glaubersalzlösung bei gelinder Wärme (z. B. 40°) verdampft, oder Glaubersalzkrystalle in ihrem Krystallwasser schmilzt. Bei den Bewegungen, welche die Wärme immer in der Flüssigkeit zu Wege bringt, sind die erhaltenen Krystalle meistens nur sehr klein. Dabei lassen sie sich nicht leicht rein aus der Lösung isolieren, indem

---

lich zerstossen und in Jodmethylen-xylol-mischung fraktioniert: die schwersten Krystallfragmente waren unter dem Mikroskop in Benzol betrachtet fast völlig einschlussfrei und wasserklar. Im Platintiegel erhitzt gaben sie noch nicht 0·1% Glühverlust, so dass sie wirklich aus ganz wasserfreiem Na_2SO_4 bestehen.

Ich will nebenbei noch bemerken, dass aus wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur immer nur das wasserfreie Salz neben dem Salz mit 10 aq. entsteht. Zwischenliegende Hydrate, wie das durch Alkoholzusatz zur übersättigten Lösung oder durch Krystallisation in der Kälte sich bildende Salz mit 7 aq., entstehen nicht.

Sowohl das wasserfreie Salz als das Glaubersalz sind der Luft ausgesetzt nicht beständig: letzteres verliert bekanntlich sehr rasch sein Wasser, indem es in ein weisses Pulver $Na_2SO_4 + 2$ aq. zerfällt, ersteres überzieht sich beim Liegen an der Luft ebenfalls mit einer weissen mehligen Kruste, indem Wasser aufgenommen wird und dasselbe Salz mit 2 aq. entsteht. Dies ist also das an der Luft beständige Hydrat des Natriumsulfats. In Krystallen ist es meines Wissens künstlich noch nicht erhalten worden, obwohl es als monoklines Mineral (Dihydrothenardit) von Markownikow in der Nähe von Tiflis nachgewiesen ist. Besieht man das weisse Pulver nach Benetzung in Benzol unter dem Mikroskop in polarisiertem Lichte, so ist es deutlich doppelbrechend, also krystallinisch. Ein analoges Chromat ($Na_2CrO_4 + 2$ aq.) krystallisiert in rhombische Krystalle. Wir haben also bis jetzt nur die folgenden krystallinischen Hydrate des Na_2SO_4: das Salz mit 0, 2, 7 und 10 aq.

[1]) Einen merkwürdigen Eindruck, der nicht gerade geeignet ist das Vertrauen zu der Zuverlässigkeit des Isomorphismus zu verstärken, macht es, dass in den chemischen Lehrbüchern (z. B. Graham-Otto, letzte Auflage, III, 330) noch immer das Na_2SO_4 für isomorph mit dem $KMnO_4$ erklärt wird, obwohl diese irrtümliche Ansicht Mitscherlichs schon längst widerlegt ist (siehe z. B. Lothar Meyer, Moderne Theorien der Chemie 1884, S. 123).

diese beim Erkalten als eine dünne Glaubersalzkruste erstarrt, welche man nur durch tüchtiges trockenes Abreiben entfernen kann. Mit Wasser dürfen natürlich die Krystalle nicht in Berührung gebracht werden.

Zur mikroskopischen Untersuchung dampft man einen Tropfen von Glaubersalz-Lösung auf ein Objektglas bei gelinder Hitze (in einem Luftbad von ca. 40°) trocken, zerdrückt die trockene Salzkruste und beobachtet sie nach Benetzung mit Benzol oder Xylol unter dem Mikroskope. Ausgenommen durch ihre ziemlich spitze pyramidale Form charakterisieren sich die Krystalle durch ihre verhältnismässig starke Doppelbrechung, die diejenige von K_2SO_4 und vom Doppelsalz weit übertrifft. Die Auslöschungsrichtung fällt mit der Verbindungslinie der Pyramidenpole zusammen. Zur Untersuchung in konvergent-polarisiertem Lichte sind die Krystalle wegen dem Fehlen von vorwaltenden Pinakoidflächen weniger geeignet, zerstösst man aber die Krystalle, so kann man sich an verschiedenen zufälligerweise günstig liegenden Fragmenten leicht von der optischen Zweiaxigkeit überzeugen.

Ein sehr einfaches Mittel um bei gewöhnlicher Temperatur kleine sehr scharfe Na_2SO_4-Krystalle zu bekommen, ist die von Schultz-Sellack[1]) angegebene Krystallisation dieses Salzes aus stark natronhaltiger Lösung. Es entsteht dann kein Glaubersalz, sondern nur das wasserfreie Salz, was wohl durch die wasseranziehende Kraft des $NaHO$ zu erklären ist, das sich in der Lösung des Wassers bemächtigt. Leider gelang es mir nicht, auf diese Weise grössere Krystalle des Na_2SO_4 zu züchten. Für die mikroskopische Bildung des wasserfreien Salzes ist jedoch die Methode sehr geeignet: bringt man eine Glaubersalzlösung durch einen dünnen Wasserfaden mit einem Stückchen Ätznatron in Berührung, so dass die Diffusion langsam erfolgt, so entstehen bald die charakteristischen lebhaft polarisierenden Pyramiden von Na_2SO_4.

Die Erklärung der Bildung des wasserfreien Salzes durch die Wasseranziehung des $NaHO$ in der Lösung brachte mich auf den Gedanken, zu demselben Zweck auch andere wasseranziehende Körper in die Glaubersalzlösung zu bringen. Diese dürfen natürlich nicht (wie z. B. H_2SO_4) chemische Verbindungen mit Na_2SO_4 eingehen. Alkohol ist, weil es teilweise einen schleimigen Niederschlag, teilweise das Salz mit 7 aq. bildet, weniger geeignet. Dagegen sind Lösungen von anderen Salzen sehr brauchbar. Nach verschiedenen Versuchen schien mir das Chlornatrium das beste. Schon unter dem Mikroskop lässt sich dies sehr schön nachweisen: Löst man in einer kalten konzentrier-

[1]) Journ. f. pr. Chem. (2) **2**, 459. 1870.

ten Glaubersalzlösung einige Körnchen $NaCl$, so krystallisiert nicht mehr das blass polarisierende Salz mit 10 aq., sondern erscheinen die charakteristischen lebhaft polarisierenden rhombischen Pyramiden des wasserfreien Na_2SO_4. — Auch im grossen geht die Bereitung von wasserfreien Na_2SO_4-Krystallen in der Kälte auf diese Weise sehr gut von statten und ist, wie ich glaube, der Bereitung aus $NaHO$-Lösung vorzuziehen, weil sich hierbei undurchsichtige Krusten von Na_2CO_3 bilden. — Damit aber keine Glaubersalzkrystalle erscheinen, muss die Lösung sehr stark $NaCl$-haltig sein. Am besten löst man gleiche Gewichtsteile Chlornatrium und Glaubersalz in Wasser, dampft die Lösung ein bis zur Bildung eines Häutchens, lässt abkühlen und überlässt die filtrierte klare Lösung der Krystallisation[1]). Es entstehen so bis einige Millimeter grosse, sehr scharf ausgebildete, einschlussfreie und leicht aus der Lösung zu entfernende und abzutrocknende Na_2SO_4-Krystalle. Sie eignen sich dadurch besonders zur Bestimmung des spezifischen Gewichts mittelst Schwebung in Jodmethylen[2]).

Vergleichen wir die Formen der drei Salze, Kaliumsulfat, das Doppelsalz und wasserfreies Na_2SO_4 mit einander, so überrascht uns die auffallende Übereinstimmung der beiden ersten: die grosse Analogie im Habitus und Krystallwinkel des hexagonalen Doppelsalzes und des pseudohexagonalen K_2SO_4 vereinigt mit dem deutlichen Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung machen dies zu einem der besten Beispiele von Morphotropie.[3])

Ganz anders gestaltet sich die Sache beim Na_2SO_4. Hier haben wir — wie gesagt — durchaus keinen hexagonalen Habitus und sind deshalb die Krystalle nicht ungezwungen mit denen des K_2SO_4 oder des Doppelsalzes zu vergleichen. Mitscherlich,[4]) der die Krystalle zuerst gemessen hat, stellt sie auch ganz unabhängig von denen des K_2SO_4, indem er ihnen das Axenverhältnis

[1]) Sollte sich ein Glaubersalzkrystall zeigen, so ist die Lösung nicht $NaCl$-reich genug. Man kann jedoch durch ganz schwache Erwärmung (40°) den Krystall leicht lösen; es entsteht meistens später nicht mehr.

[2]) Chlorkalium (statt des $NaCl$) ist nicht brauchbar, weil sich dies mit Na_2SO_4 umsetzt, wobei das Doppelsalz KNa-sulfat auskrystallisiert, wie sich leicht unter dem Mikroskop zeigt.

[3]) Die Übereinstimmung trifft nicht nur für die Flächen der Vertikalzone zu, sondern auch für die Pyramiden, indem — wie Scacchi nachwies — diese fast gleiche Neigung gegen die Endfläche haben.

Doppelsalz $oP : P = 123° 43'$ K_2SO_4 $oP : P = 123° 39'$

„ $oP : 2\breve{P}_\infty = 123° 49'$.

[4]) Pogg. Ann. 12, 137.

$$a:b:c=0{\cdot}4734:1:0{\cdot}8005$$

zuerkennt. Der Prismenwinkel ist alsdann $\infty P=129°21'$, dessen Abweichung von 120° wohl zu gross ist, um die Krystalle als pseudohexagonal zu bezeichnen.

Hausmann[1]) macht darauf aufmerksam, dass, wenn man bei der Mitscherlichschen Stellung die Makrodiagonale und die Vertikalaxe vertauscht, $\infty P=118°16'$ wird, wodurch nach ihm eine Annäherung an die hexagonale Symmetrie erreicht wird. Das Axenverhältnis wird alsdann

$$a:b:c=0{\cdot}5977:1:1{\cdot}2525.$$

Vergleicht man dies mit dem Axenverhältnis des Kaliumsulfats

$$a:b:c=0{\cdot}5727:1:0.7464,$$

so stimmen natürlich die beiden Axen a überein, während die Axen c im Verhältnis 1:1·67, also 3:5 stehen.

In diesem Falle stimmt jedoch die optische Orientierung der beiden nicht überein, indem die optische Axenebene bei K_2SO_4 das Makropinakoid, bei Na_2SO_4 die Basis ist. Will man die Na_2SO_4-Krystalle so stellen, dass die optische Orientierung dieselbe ist als bei K_2SO_4, so erhält man die dritte von Rammelsberg[2]) angegebene Stellung durch Axenvertausch ($a=b, b=c, c=a$) aus der vorigen, wobei das Axenverhältnis wird:

$$a:b:c=2{\cdot}112:1:1{\cdot}69,$$

Hierdurch geht aber die vorher beobachtete pseudohexagonale Symmetrie wiederum verloren. Es stehen jedoch die neuen Axen des Na_2SO_4 zu denen des K_2SO_4 im einfachen Verhältnisse, indem die Axen a wie 1:4 und die Axen c wie 1:2 sich verhalten.

Diese dreifache Stellung der Natriumsulfatkrystalle giebt zu den folgenden Bemerkungen Veranlassung. Erstens fällt uns hier wiederum die Leichtigkeit auf, mit welcher man durch Multiplikation der Axen mit mehr oder wenig einfachen Faktoren immer die Axenverhältnisse auf einander zurückbringen kann. Reichen die Faktoren $^1/_2$ oder $^1/_4$ nicht aus, so greift man zu $^3/_5$. Es ist wohl einleuchtend, dass man auf diese Weise immer den Zweck erreicht.

Zweitens: Zwischen den Pyramiden von Na_2SO_4 und denen von K_2SO_4 resp. des Doppelsalzes ist, wenn man sie krystallographisch unbefangen vergleicht (d. h. ohne sie chemisch zu kennen), nach meiner Ansicht keine Übereinstimmung zu finden. In der Mitscherlichschen Stellung ist der Prismenwinkel 129°20' zu gross, um noch

[1]) Pogg. Ann. **83**, 572.
[2]) Krystallogr. Chemie I, 395.

mit dem hexagonalen (120°) vergleichbar zu sein. Bei der Hausmann-schen Stellung wäre dies zwar der Fall ($\infty P = 118°16'$); allein es spricht hiergegen, dass den Krystallen durch das Fehlen des $\infty \breve{P}\infty$ völlig der hexagonale Habitus abgeht, während diese Fläche bei wirklich pseudohexagonalen Krystallen (K_2SO_4, KNO_3, Aragonit ($CaCO_3$), Strontianit ($SrCO_3$), Witherit ($BaCO_3$), Cerussit ($PbCO_3$), Cordierit ($MgAl$-Silikat), Glimmer, Kupferglanz (Cu_2S) etc.) wohl immer auftritt. — Übrigens hat auch die Hauptpyramide des Na_2SO_4 in der letzten Stellung nicht die geringste Winkelähnlichkeit mit der des K_2SO_4.

Drittens: Sich für die Stellung der beiden Sulfate auf die optische Axenebene zu basieren, ist, wie ich glaube, im allgemeinen nicht empfehlenswert, indem diese bei streng isomorphen Körpern wie K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ ganz verschieden ist (beim ersten Salz ist $\infty \breve{P}\infty$, beim zweiten $\infty \breve{P}\infty$ optische Axenebene), ja sogar innerhalb der Mischungsreihe dieser beiden Sulfate sich sehr schnell ändert, wie aus den Untersuchungen Wyrouboffs und Mallards erfolgt.[1]) Ebensowenig ist die Unterscheidung von optisch positiv und negativ für den Isomorphismus von grosser Bedeutung, indem auch innerhalb der Mischungsreihe das Zeichen der Doppelbrechung sich ändern kann, wie z. B. bei den rhombischen Pyroxenen, wo der optische Axenwinkel mit zunehmendem Gehalte an $FeSiO_3$ wächst, und endlich grösser wird wie 90°, so dass bei den eisenärmeren (Bronzite) die spitze Bisektrix mit der Vertikalaxe, bei den eisenreicheren (Hypersthene) mit der Brachydiagonale zusammenfällt.

Aus beiden Beispielen, wo man ungeachtet der verschiedenen optischen Orientierung den Krystallen doch immer eine gleiche Aufstellung geben wird, folgt, dass die optische Orientierung oft kein zuverlässiges Hilfsmittel ist bei dem Vergleich beider Formen. Es ist, als ob sie sozusagen zu empfindlich ist und sich zu rasch ändert. Besser thut man, sich mehr ausschliesslich auf die viel stabilere Krystallform zu stützen.

---

[1]) Die optischen Axen liegen bei K_2SO_4 im Makropinakoid und bilden einen beträchtlichen Winkel; dieser wird bei zunehmendem $(NH_4)_2SO_4$-Gehalt immer kleiner, bis er bei 22% dieses Salzes $= 0$ wird und bei steigendem NH_4-Gehalt sich in eine senkrechte Ebene (oP) öffnet und weiter wächst. Obwohl die Mischkrystalle über 34·5% $(NH_4)_2SO_4$ zu klein wurden für die optische Untersuchung, geht aus der mathematischen Berechnung von Mallard hervor, dass bei 66% widerum die Axen zusammenfallen werden, um sich abermals in eine senkrechte Ebene ($\infty \breve{P}\infty$) zu öffnen, in welcher Ebene sie jetzt (bis 100% $(NH_4)_2SO_4$) auch bleiben. Ich will beiläufig bemerken, dass die innerhalb der Mischungsreihe zweimal vorkommende Einaxigkeit keine wirkliche, sondern nur eine Pseudoeinaxigkeit ist, indem sie nicht für alle Farben des Spektrums zugleich zutrifft.

Ich glaube also nach obigem, dass die Krystallformen von K_2SO_4 und Na_2SO_4 völlig unabhängig sind. Obgleich wir bei den Na_2SO_4-Krystallen vollkommen frei sind, jede der drei möglichen Stellungen zu wählen, indem im rhombischen System im allgemeinen keine Axe einen Vorzug vor der anderen hat,[1]) gebe ich jedoch den Vorzug der ursprünglich Mitscherlichschen Stellung ($a:b:c=0{\cdot}4734:1:0{\cdot}8005$), indem hier weder in Bezug auf die Pseudohexagonalität, noch auf die ähnliche optische Orientierung ein Vergleich mit Kaliumsulfat möglich ist.

Sehr wichtig sind bei den Untersuchungen der Isomorphieverhältnisse der *K*- und *Na*-sulfate die spezifischen Gewichtsbestimmungen. Die des K_2SO_4 sind schon früher[2]) von mir an zahlreichen Krystallen und auf verschieden modifizierte Weisen veröffentlicht. Die erhaltenen Zahlen waren 2·666, 2·665, 2·666, 2·666. Also im Mittel 2·666 bei 20°.

Für das wasserfreie Na_2SO_4 wurde eine Glaubersalzlösung bei 40° trocken gedampft, die Krystalle grob zerstossen und der Krystallgrus fraktioniert und aus der schwersten Portion unter dem Mikroskop absolut reine, wasserklare Fragmente ausgesucht. Die verschiedenen Bestimmungen ergaben 2·673, 2·675, 2·675, 2·672. In Mittel 2·673 bei 15°. Reine, aus kalter chlornatriumhaltiger Lösung entstandene Na_2SO_4-Krystalle ergaben die Zahl 2·674.

Das spez. Gew. des Doppelsalzes ($3K_2SO_4+Na_2SO_4$) wurde an zahlreichen wasserklaren Pyramiden, die sich aus einer Lösung der beiden Sulfate gebildet hatten, bestimmt. Die ideal reinen Krystalle wurden teilweise durch Fraktionierung aus einer grossen Zahl erhalten, teilweise unter dem Mikroskop ausgesucht. Optisch waren sie alle einaxig. Sie ergaben 2·696, 2·695, 2·695, 2·693. Also im Mittel 2·695 bei 15°.

Aus der auffallenden Thatsache, dass das Doppelsalz schwerer ist als jedes der reinen Sulfate, lässt sich direkt ohne weitere Berechnung schliessen, dass es eine chemische Verbindung und keine isomorphe Mischung ist; die Volumkontraktion ist hier also sehr beträchtlich.

Eine zweite Folge, die wir aus den spezifischen Gewichten ziehen können, ist die, dass K_2SO_4 und Na_2SO_4 nicht isomorph sind und jedes eine verschiedene Polymerisation besitzt, indem Na_2SO_4 schwerer

---

[1]) Nur wenn die rhombischen Krystalle deutlich pseudohexagonal sind wie bei K_2SO_4, ist ihnen die Stellung angewiesen, indem die Pseudovertikalaxe aufrecht stehen soll.

[2]) Diese Zeitschr. **3**, 309.

ist als K_2SO_4, während man doch auf Grund des geringeren Atomgewichts von Natrium im Vergleich mit Kalium ein geringeres spezifisches Gewicht für das Natriumsulfat erwartet hatte. In Übereinstimmung damit gehen auch die Molekularvolume der beiden sehr auseinander:

$$\text{Molekularvolum } K_2SO_4 = \frac{174}{2{\cdot}666} = 65{\cdot}27,$$

$$\text{„ } \quad Na_2SO_4 = \frac{142}{2{\cdot}673} = 53{\cdot}12.^{1})$$

Eine andere physikalische Konstante, die zur Unterscheidung chemischer Verbindungen und isomorpher Mischungen oft sehr bedeutende Dienste leistet, ist der Schmelzpunkt. Während sowohl K_2SO_4 als Na_2SO_4 sehr schwierig (fast bei Weissglut) schmelzen, ist das Doppelsalz, wie schon Rose bemerkt hat, bedeutend leichter schmelzbar. Am deutlichsten zeigt sich das, wenn man auf einem Platinblech die (vorher dekrepitierten) drei Salze nebeneinander über der Gasflamme erhitzt. Das Doppelsalz ist auf diese Weise leicht, die einfachen Salze gar nicht zum Schmelzen zu bringen, indem man letzteres erst mit dem Gasgebläse erreicht.

Ein weiterer sehr auffallender Unterschied der drei Salze liegt darin, dass die beiden einfachen Salze nach ihrem Schmelzen trübe (d. h. als krystallinisches Aggregat) erstarren, während das geschmolzene Doppelsalz als vollkommen durchsichtiges, isotropes (zwischen den Nikols dunkel bleibendes) Glas erstarrt, das erst nach längerem Liegen krystallinisch wird.[2])

[1]) Das Molekularvolum des Doppelsalzes ist natürlich wegen seiner grossen Moleküle sehr abweichend.

[2]) Ich will bei dieser Gelegenheit noch auf das merkwürdige Verhalten der drei Sulfate in der Hitze aufmerksam machen.

Die eingehend von Mallard (Bull. soc. min. 5, 155, 219) studierte optische Änderung einer nach der Basis geschliffenen Kaliumsulfatplatte zeigt, dass diese sich beim Erhitzen (bis 400°) in ein Aggregat von feinen Zwillingslamellen verändert, durch welche energische Änderung der Molekularstruktur eine starke Dekrepitition erfolgt. Erhitzt man einige hierdurch gebildete Fragmente bei einer höheren Temperatur, so werden sie bei 650° optisch einaxig.

Erhitzt man wasserklare Na_2SO_4-Krystalle, so werden sie ebenfalls weiss und undurchsichtig, verlieren aber nicht an Gewicht, so dass auch hier eine Umwandlung in eine dimorphe Modifikation vorliegt. Mügge (Neues Jahrb. f. Min. 1884, II, 3) hat die hierbei auftretenden optischen Änderungen studiert. Schon bei 200° beginnt die Änderung des lebhaft polarisierenden Na_2SO_4 in ein Aggregat sehr schwach doppelbrechender Teile.

Erhitzt man Krystalle des Doppelsalzes (am besten eignen sich hierzu die hexagonalen Platten), so wird nach Mügge (l. c. S. 9) die vorher positiv doppelbrechende Substanz vorübergehend isotrop und nachher optisch negativ.

Dieser Unterschied ist um so interessanter, weil diese glasige Modifikation des Doppelsalzes nach dem Lösen in Wasser beim Auskrystallisieren die merkwürdige Erscheinung des Phosphoreszierens zeigt, indem die Ausscheidung jedes Kryställchens aus der Lösung mit einem starken Funken begleitet ist, was nach Rose darin seinen Grund hat, dass die glasige Modifikation als solche gelöst wird, und bei der Ausscheidung in den krystallinischen Zustand (wohl durch Vereinigung der kleinen amorphen Moleküle zu grösseren krystallinischen) die Lichterscheinung zum Vorschein bringt, während die krystallinisch (trübe) gewordene Schmelze in dieser Hinsicht ganz inaktiv ist (ebenso wie das glasige As_2O_3 beim Auskrystallisieren aus salzsaurer Lösung die Lichterscheinung wohl zeigt, während das porzellanartige As_2O_3 sie nicht hervorbringt).

Gehen wir jetzt zu der Beobachtung des Zusammenkrystallisierens der Sulfate aus gemeinschaftlicher Lösung über.

Die vorher angegebenen Eigenschaften der drei hierbei auftretenden chemisch selbständigen Körper sind hier übersichtlich zusammengestellt.

K_2SO_4. Rhombisch, pseudo-hexagonal. Bildet Pyramiden und Säulen von sechsseitigem Durchschnitt. Optisch zweiaxig. Sehr schwache Doppelbrechung. Spez. Gewicht = 2·666. Sehr schwer schmelzbar.

Das Doppelsalz ($3K_2SO_4 + Na_2SO_4$). Hexagonal. Bildet Pyramiden und Säulen. Optisch einaxig. Ziemlich starke Doppelbrechung. Spez. Gew. = 2·695. Leicht schmelzbar.

Na_2SO_4. Rhombisch, jedoch nicht pseudohexagonal. Bildet nur Pyramiden von rhombischem Durchschnitt. Optisch zweiaxig. Starke Doppelbrechung. Spez. Gew. = 2·673. Sehr schwer schmelzbar.

Für die Untersuchung des Zusammenkrystallisierens wurden wiederum die Lösungen in sehr verschiedenen Verhältnissen gemischt. Da jedoch bei den Na_2SO_4-reicheren Lösungen ein Arbeiten in der Wärme notwendig war, wurden die Lösungen der einfachen Sulfate nicht direkt gemischt, sondern auch von dem Doppelsalz eine konzentrierte Lösung bereitet und diese mit der K_2SO_4-Lösung in neun verschiedenen Volumverhältnissen gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen, während andererseits die Doppelsalzlösung mit der Glaubersalzlösung ebenfalls in neun Verhältnissen gemischt und in der Wärme auskrystallisiert wurde.

Die in den Mischungen von K_2SO_4- und Doppelsalzlösung entstandenen Krystalle waren alle sechsseitige Pyramiden oder Prismen. Wählt man sich einige der wasserklaren, unter dem Mikroskop absolut ein-

schlussfreien aus und bestimmt man ihr spezifisches Gewicht im Jodmethylen, so zeigen sie alle entweder dasjenige des Doppelsalzes oder das des K_2SO_4.

Hat man eine Anzahl der ganz reinen Pyramiden oder Prismen ausgehoben (oder sind zufälligerweise alle Krystalle einer Krystallisation sehr rein) und bringt nun diese (nach sorgfältigem Abtrocknen) in Jodmethylen, so kann man sie durch allmähliche Verdünnung mit Xylol in zwei Gruppen trennen: zwischen beiden ist eine sehr grosse Lücke vorhanden und von einer kontinuierlichen Mischungsreihe also keine Rede.

Untersucht man die Krystalle der schweren Portion optisch, indem man sie parallel der Basis schleift[1]) und in konvergent-polarisiertes Licht bringt, so zeigen sich alle optisch einaxig, während die Krystalle aus der leichten Portion optisch zweiaxig sind.

Die aus der gemischten Lösung abgeschiedenen K_2SO_4-Krystalle verhalten sich in jeder Hinsicht wie völlig reines Kaliumsulfat, wie sich am deutlichsten wohl durch das spezifische Gewicht zeigt; dennoch enthalten sie eine schwache (oft sogar undeutliche) Spur von Na_2SO_4, wie sich mikrochemisch mittels Platinchlorid zeigen lässt.

Wenn man von dieser nur spurenweise auftretenden Mischung absieht, krystallisieren K_2SO_4 und das Doppelsalz rein aus gemeinschaft-

---

[1]) Obwohl die Krystalle keine oder keine stark entwickelte basische Endfläche besitzen und deshalb das genaue Schleifen der kleinen Pyramiden nach oP nicht ganz leicht ist, so kann man sich doch sehr gut helfen, wenn man die Pyramide mit ihrer Spitze in einen Tropfen (vorher gekochten) weichen Canadabalsam, der sich auf einem Objektglas befindet, eindrückt, und nach dem Erhärten des Balsams ganz leise, indem man das Objektglas hin- und herbewegt, die freie Krystallspitze über einer schwach mit Wasser benetzten feinen Feile wegfeilt. Durch die halb lösende, halb wegschleifende Wirkung entsteht bald ein genügend breites oP. Der Krystall wird darauf aus dem Balsam genommen und umgekehrt (mit der angeschliffenen Fläche nach unten) festgekittet und jetzt auch die zweite Spitze abgeschliffen. Die jetzt gebildete Platte wird — um unnötiges Dünnschleifen zu vermeiden — von Zeit zu Zeit im konvergenten Lichte untersucht, bis sich die Interferenzfigur deutlich zeigt. Die erhaltene Platte ist natürlich durchaus nicht streng planparallel, sondern immer etwas konvex und rauh, dennoch für den Zweck vollkommen ausreichend. Der Einfluss der Rauhigkeit der Schlifffläche wird durch schwache Benetzung mit Wasser, wodurch ein vollkommen klares Bild entsteht, aufgehoben. Hat man längere Prismen, so schneidet man sich vorher mit einer feinen Säge (sehr gut ist ein Messer, in dessen Schneide man einige kaum spürbare Einkerbungen gemacht hat) eine Scheibe aus, indem man das (wenn es sehr klein ist, vorher in Balsam auf ein Gläschen gekittete) Prisma über der Säge hin und her bewegt, und schleift nachher auch diese Scheibe auf oben angegebene Weise dünn. — Ich ziehe das Schleifen auf der schwach benetzten Feile jeder anderen Weise vor.

licher Lösung heraus.[1]) Beide bilden weder isomorphe Mischungen noch andere Doppelsalze, sondern verhalten sich zu einander wie zwei völlig verschiedene Körper. Obwohl also K_2SO_4 und das Doppelsalz morphotrop sind, sind sie durchaus nicht isomorph.

Eine ähnliche Untersuchung wurde mit den Mischungen von Na_2SO_4 und dem Doppelsalz angestellt, was etwas weniger einfach war, weil mit warmen (40°) Lösungen gearbeitet werden musste.[2]) Sucht man sich einige der reinsten Krystalle aus (oder nötigenfalls ganz reine Fragmente, indem man die aus der bei ca. 40° trocken gedampften Lösung entstandene Krystallkruste zerstösst und ganz reine Stückchen unter dem Mikroskop aussucht), so überzeugt man sich durch das spezifische Gewicht und die anderen Eigenschaften, dass man hier auch wiederum mit reinem Doppelsalz und reinem Na_2SO_4 zu thun hat. Etwas leichter als im vorigen Fall kann man hier beide Salze an ihrer abweichenden Form erkennen. Auch hier findet also keine Mischung zwischen beiden statt und es werden keine anderen Doppelsalze gebildet.[3]) Durch mikrochemische Prüfung mit $PtCl_4$ lässt sich eine äusserst geringe Spur Kali in den Na_2SO_4-Krystallen nachweisen.

Die Spuren der Mischung an den beiden Extremen erkläre ich, wie früher bei KNO_3, $AgNO_3$, für Anfänge einer isodimorphen Mischung, so dass also die geringe Quantität Na_2SO_4, die dem K_2SO_4 beigemischt ist, hierin als labile und (ebenso wie K_2SO_4 selbst) pseudohexagonale Modifikation vorkommt, mit ungefähr gleichem Molekularvolum (also leichter als das K_2SO_4). Eine ähnliche labile (nicht pseudohexagonale und schwerere) Modifikation des K_2SO_4 ist auch in geringen Quantitäten den Na_2SO_4-Krystallen beigemischt. Obwohl sie sich experimentell nicht beweisen lässt, kommt mir diese Erklärung als die wahrscheinlichste vor. Die graphische Darstellung wird demnach wie Fig. 1 aus-

[1]) Auch mikroskopisch — obwohl lange nicht so überzeugend wie durch das spezifische Gewicht — kann man sich von der Erscheinung des Nichtmischens von K_2SO_4 und dem Doppelsalz überzeugen, indem man einen Tropfen der verschieden gemischten Lösungen verdunsten lässt. Zwischen gekreuzten Nikols sieht man deutlich die äusserst schwach doppelbrechenden K_2SO_4-Krystalle neben den lebhaft polarisierenden des Doppelsalzes liegen. Übergänge zwischen beiden kommen nicht vor.

[2]) Leichter macht man sich die Sache, wenn man, statt mit warmen, mit $NaCl$-reichen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet. Wie vorher erwähnt, scheidet sich hier das Na_2SO_4 wasserfrei in Krystallen ab.

[3]) Auch mikroskopisch lässt sich in Tropfen — entweder von warmen oder von chlornatriumhaltigen Lösungen — zeigen, dass beide Salze, die durch ihre Form leicht zu unterscheiden sind, neben einander entstehen.

sehen, woraus erstens deutlich ersichtlich ist, wie das Doppelsalz ganz ausserhalb der Mischungsreihe fällt, und zweitens, dass die Mischungsspuren an den beiden Extremen in zwei nicht parallelen Geraden (deren sehr kleinen, existenzfähigen Teile, als kurze, deutlichkeitshalber etwas vergrösserte, ausgezogene Linien sind angedeutet) gelegen sind.

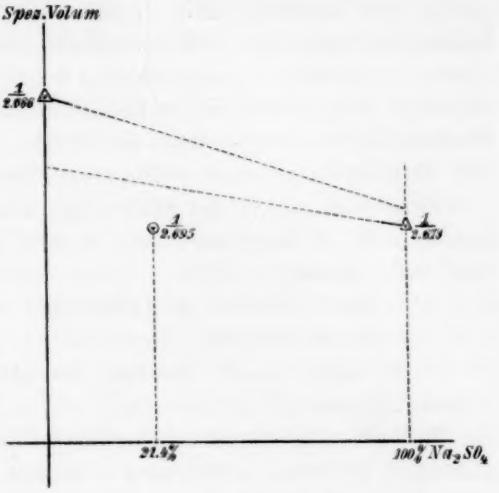


Fig. 1.

Die Mischungsformel dieser isodimorphen Mischung wäre also (wenn 0·5 % wiederum einen geringen Teil eines Prozentes bedeutet):

(rhomb. 0·47 : 1 : 0·80) 0·5% K_2SO_4 — Na_2SO_4 0·5% (rhomb. 0·57 : 1 : 0·75)

Das Endresultat der Untersuchung der Isomorphie von K_2SO_4 und Na_2SO_4 glaube ich also wie folgt ausdrücken zu können:

1) K_2SO_4 und Na_2SO_4 sind nicht isomorph;

2) sie bilden nur ein Doppelsalz $3\,K_2SO_4 + Na_2SO_4$;

3) aus gemeinschaftlichen Lösungen scheidet sich das Doppelsalz rein aus neben einem der beiden einfachen Salze, das auch fast ganz rein (nur mit Spuren des anderen Salzes gemischt) ist;

4) K_2SO_4 und das Doppelsalz sind morphotrop;

5) Na_2SO_4 ist nicht morphotrop mit K_2SO_4 (resp. dem Doppelsalz), sondern krystallographisch völlig unabhängig.

VI. Der Isomorphismus in der Dolomitreihe.

War der im vorigen Abschnitt behandelte Fall des Isomorphismus der beiden Alkalisulfate schon einigermassen verwickelt, indem die verschiedensten Erklärungen möglich waren, so ist das noch viel mehr der Fall bei einer mineralogisch sehr wichtigen Reihe, der der Dolomite.

Die ursprüngliche Auffassung der Isomorphieverhältnisse in dieser Reihe (welche auch jetzt noch unverändert in den chemischen Lehr-

büchern erwähnt wird), ist die möglichst einfache, nämlich die eines direkten Isomorphismus zwischen $CaCO_3$ (Kalkspat) und $MgCO_3$ (Magnesit), und augenscheinlich sprechen alle Gründe hierfür. Beide Karbonate krystallisieren in Rhomboëdern mit ähnlichen Winkeln, haben analoge chemische Zusammensetzung[1]) und bilden Mischkrystalle, deren Zusammensetzung zwischen der der beiden Extreme liegt und welche auch ähnliche Rhomboëder bilden. Es treffen hier also augenscheinlich die drei Mitscherlichschen Bedingungen der Isomorphie vollkommen zu.

Geht man jedoch den zahlreichen Analysen der *Ca*- und *Mg*-Karbonate nach, so findet man, dass sie fast alle zurückzubringen sind zu den drei Gruppen:

1) Schwach *Mg*-haltige Kalkspate;

2) schwach *Ca*-haltige Magnesite;

3) Dolomite, welche konstant aus gleichen Molekülen der beiden einfachen Karbonate bestehen.

Rechnet man die zu obigen drei Klassen gehörenden Zusammensetzungen von den vorhandenen Analysen ab, so bleiben nur einige wenige Dolomite von zwischenliegender Zusammensetzung übrig. Diese bilden also sehr seltene Ausnahmen.

Durch das merkwürdig häufige Auftreten in gleichen Molekülen der Karbonate (was z. B. bei echt isomorphen Reihen, wie Bittersalz und Zinkvitriol nicht vorkommt), konnte man schwierig den Dolomit als einfache isomorphe Mischung betrachten, sondern musste man wohl an eine chemische Verbindung der beiden Karbonate denken. Man trennte ihn denn auch als sogenannten Normaldolomit ab.

Da hierdurch eine direkte Isomorphie zwischen $CaCO_3$ und $MgCO_3$ bedenklich geworden war, versuchte Groth[2]) im Jahre 1882 die jedenfalls nicht wegzuleugnenden magnesiahaltigen Kalkspate zu erklären, indem er einen Isomorphismus zwischen dem Doppelsalz und dem reinen $CaCO_3$ annahm, und schrieb er letztere Verbindung, um die Ähnlichkeit mit der Formel $CaMgC_2O_6$ zu Tage treten zu lassen, als $CaCaC_2O_6$, während er andererseits eine isomorphe Mischung zwischen dem $CaMgC_2O_6$ und dem reinen Magnesit ($MgMgC_2O_6$) ebenfalls für möglich erklärte.

Wir haben hier also dieselbe Reihenfolge in den Erklärungen, wie

[1]) Nur wäre ein sehr wichtiger chemischer Grund gegen die Isomorphie, dass Calcium und Magnesium, obwohl beide bivalent, chemisch vollkommen verschiedene Metalle sind, indem das erste in die Baryumgruppe, das zweite in die Zinkgruppe gehört.

[2]) Tabellarische Übersicht der Mineralien 1882, S. 45.

bei *KNa*-Sulfat: man fängt an mit einer direkten Isomorphie zwischen den reinen Salzen und nimmt schliesslich eine solche zwischen dem einfachen Salz und dem Doppelsalz an.

Wahrscheinlich ist jedoch die letztere Ansicht hier ebenfalls nicht die richtige.

Tschermak[1]) zeigte im Jahre 1881, dass der Dolomit nicht hemiëdrisch ist wie Kalkspat, jedoch tetartoëdrisch, wie sich daraus ergiebt, dass 1) die Skalenoëderflächen bloss in halber Zahl auftreten, und 2) die Ätzfiguren, welche durch Einwirkung von *HCl* auf Spaltblättchen des Dolomits entstanden, bald rechts, bald links geneigt waren und ausserhalb eine asymmetrische Form besassen.[2]) Bei Kalkspat dagegen traten nur monosymmetrische Ätzfiguren auf. Da nach unseren jetzigen Erfahrungen zwei Krystalle, welche einen verschiedenen Grad von Symmetrie besitzen, nicht isomorph sind, sondern im Gegenteil scharf getrennt werden sollen, glaube ich nicht, dass ein direkter Isomorphismus zwischen Kalkspat und Dolomit existiert, ebenso wenig wie zwischen Dolomit und Magnesit, indem auch letzteres Mineral in seiner Krystallstruktur sowohl vom Dolomit als vom Kalkspat abweicht, da es sowohl monosymmetrische als asymmetrische Ätzfiguren liefert.

Die auffallende Ähnlichkeit der Mischungserscheinungen der Dolomitreihe mit den der von mir näher untersuchten bei *KAg*-Nitrat, *KAg*-Chlorat und *KNa*-Sulfat brachte mich auf die Vermutung, dass auch hier eine ähnliche Erklärung gelten würde.

Ich versuchte deshalb, eine komplette Reihe Mischungen der beiden Karbonate mittels Erhitzung in zugeschmolzenen gläsernen Röhren bei hoher Temperatur darzustellen. Obwohl ich der Sache viel Zeit und Mühe geopfert habe, gelang es mir leider nicht, hier homogene, deutliche Krystalle zu erhalten.

Ich habe dennoch versucht, die Sache durch spezifische Gewichtsbestimmung an den reinen Mineralen zur Klarheit zu bringen.

Bei Kalkspat ist das spezifische Gewicht der reinen Substanz leicht zu erhalten, indem dies Mineral als Isländischer Spat in so ideal reinem Zustand vorkommt, wie man nur wünschen kann. Goldschmidt[3]) hat bei seiner spezifischen Gewichtsbestimmung auch fast immer die konstante Zahl 2·714 bekommen, welche er durch Schwebung in Thou-

[1]) Mineralogische Mitteilungen **4**, 99. 1881.

[2]) Ebenso wie Quarz bildet das Dolomit nach Haushofer rechts- und linksdrehende Individuen, welche auf sehr unregelmässige Weise verwachsen sind und scheinbar einen einzigen homogenen Krystall bilden.

[3]) Ann. des k. k. naturhistorischen Hofmuseums **1**, 129. 1886.

letscher Flüssigkeit (Kalium-Quecksilberjodidlösung) und mit Hilfe eines Kölbchens von 25 ccm bestimmte. Ich versuchte, das spezifische Gewicht von chemisch reinem Kalkspat zu bestimmen, indem ich es künstlich darstellte nach der von Bourgeois[1]) angegebenen Methode. Amorphes, frisch gefälltes $CaCO_3$ wurde mit Chlorammoniumlösung in zugeschmolzenen gläsernen Röhren wiederholte Male bis 180° erhitzt, bis das $CaCO_3$ ganz krystallinisch geworden und in $^1/_4$ bis $^1/_2$ mm grosse unter dem Mikroskop äusserst scharfe und tadellose Calcitrhomboëderchen verwandelt war. Auch wurde der zweiten angegebenen Darstellungsweise von Kalkspat gefolgt: eine konzentrierte Chlorcalciumlösung wurde mit Ureum in zugeschmolzenen gläsernen Röhren bis 150° erhitzt, bei welcher Temperatur der Harnstoff sich bekanntlich zersetzt in NH_3 und CO_2, welche in der Hitze das $CaCO_3$ krystallinisch präzipitieren[2]). Die auf beide Weisen erhaltenen Calcitrhomboëderchen wurden, nach Ausspülung in heissem Wasser und Trocknung, in Jodmethylen-Xylolmischung zur Schwebung gebracht und mittels Füllung eines Pyknometers von ca. 5 ccm das spezifische Gewicht bestimmt. Ich erhielt die Zahl 2·711 bis 2·712, welche also gut mit der von Goldschmidt übereinstimmt.

Ebenso wie der Kalkspat kommt der Dolomit leicht rein vor. Die wasserhellen Krystalle aus dem Binnenthal in der Schweiz, welche, wie ich mich überzeugte, vollkommen eisenfrei waren, ergaben in zahlreichen mikroskopisch ganz tadellosen Fragmenten die Zahl 2·872. Auch einige Dolomiten von anderen Fundorten ergaben fast genau dieselbe Zahl. Durch die Kalkbestimmung überzeugte ich mich, dass hier wirklich Normaldolomit, also das Doppelsalz $CaCO_3 + MgCO_3$, vorlag.

Dagegen habe ich den so äusserst selten in klaren Rhomboëdern auftretenden Magnesit leider nicht in genügend reinen Krystallen bekommen können. Ich muss mich also von der durch Breithaupt bestimmten Zahl 3·017 des spezifischen Gewichtes der wasserklaren Magnesitkrystalle von Snarum in Norwegen bedienen, welche Krystalle nach Scheerer und Haushofer[3]) aus fast chemisch reinem $MgCO_3$ bestehen.

Berechnet man das spezifische Gewicht des Dolomits (54·23 % $CaCO_3$, und 45·77 % $MgCO_3$) als gemischt aus Calcit und Magnesit, so würde man die Zahl 2·843 erhalten. Dies giebt also mit der

[1]) Comptes rendus **103,** 1088. 1886.

[2]) Obwohl neben den Calcitrhomboëdern auch einige Aragonitsäulchen bemerkt wurden, hatten diese weiter keinen störenden Einfluss, indem sie nicht mit dem Calcit verwachsen waren.

[3]) Sitzungsber. d. k. bayr. Akad. d. Wiss. 1881, S. 225.

wirklich beobachteten Zahl 2·872 die nicht unbeträchtliche Differenz 0·029. Diese Volumkontraktion charakterisiert also den Dolomit genügend als chemische Verbindung.

Die immer konstant bleibende Zahl des spezifischen Gewichts des Normaldolomit, verbunden mit der Thatsache, dass die übrigen $CaMg$-karbonatmischungen fast gänzlich beschränkt sind auf schwach Mg-haltige Calcite (Maximum ungefähr 2·5 % $MgCO_3$) und schwach Ca-haltige Magnesite (Maximum ca. 3·0 % $CaCO_3$),[1]) bringt mich zu einer ganz ähnlichen Erklärung, wie bei dem KNa-Sulfat und KAg-Nitrat: das tetartoëdrische Doppelsalz bildet weder mit $CaCO_3$, noch mit $MgCO_3$ isomorphe Mischungen,[2]) sondern steht ganz isoliert und was seine physikalischen Eigenschaften betrifft, ganz ausserhalb der Mischungsreihe. Das hemiëdrische $CaCO_3$ kann sich nur mit sehr wenig $MgCO_3$ zu ebenfalls hemiëdrischen Mischkrystallen mengen, die in jeder Hinsicht völlig dem Kalkspat ähnlich sehen. Dies in geringer Quantität beigemischte $MgCO_3$ ist jedoch wahrscheinlich nicht das stabile $MgCO_3$, wie es im Magnesit vorkommt, sondern eine dimorphe (labile) Modifikation derselben. —

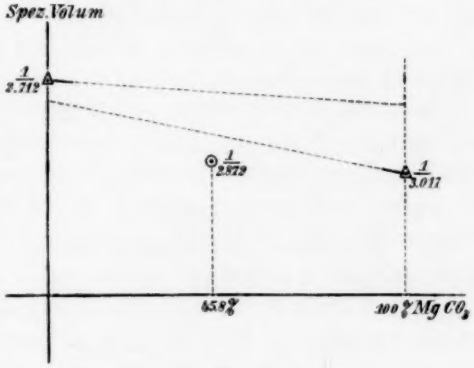


Fig. 2.

Auf ähnliche Weise wird auch in den schwach kalkhaltigen Magnesiten ein labiles $CaCO_3$ auftreten. Die graphische Darstellung ist deshalb wiederum die in Fig. 2 angegebene: An jedem der beiden Extremen Anfänge einer isodimorphen Mischung und in der Mitte das isolierte Doppelsalz.[3])

[1]) Rammelsberg (Mineralchemie, 2. Aufl., S. 224—226) erwähnt Kalkspate mit 0, 0·18, 0·85, 0·92 und 1·21% MgO (also im Maximum ca. 2·5% $MgCO_3$) und Magnesitspate mit 0, 0·65, 0·86, 1·01 und 1·58% CaO (also im Maximum circa 3·0 % $CaCO_3$).

[2]) Wohl kann das Doppelsalz sich mit den wahrscheinlich ebenfalls tetartoëdrischen Doppelsalzen $CaFeC_2O_6$, $CaMnC_2O_6$ etc. isomorph mischen, was z. B. in den Braunspaten dadurch bewiesen wird, dass immer die Summe der $MgFeMn$-Karbonatmoleküle gleich der der $CaCO_3$-Moleküle ist.

[3]) Beiläufig will ich noch bemerken, dass die graphische Darstellung als geknickte Gerade, wie ich sie früher (diese Zeitschr. **3**, 553 und 554, Fig. 9) auf Grund der von Groth vermuteten Isomorphie des Doppelsalzes mit jedem der beiden einfachen Salze angegeben habe, jetzt hinfällig geworden ist.

Dass die drei stabilen Formen von $CaCO_3$, $MgCO_3$ und $CaMgC_2O_6$ einander äusserlich ganz ähnlich sehen, ist wiederum eine Folge der Morphotropie und hat mit Isomorphismus nichts zu thun. — Während wir bei *K*- und *Na*-Sulfat die Morphotropie nur bei zwei Gliedern (K_2SO_4 und Doppelsalz) auftreten sahen, tritt sie hier bei allen drei auf.

Man hat also hier ein Beispiel, wie gefährlich das ausschliessliche Achten auf die äussere Form ist und wie eine physikalische Behandlung des Isomorphismus hier viel unzweideutigere Resultate giebt als die rein krystallographische.

Ich will hier noch erwähnen, dass man jedoch wirklich ein paar zwischen dem Kalkspat und Dolomit stehende Karbonate

$$2\,CaCO_3 + MgCO_3$$
$$3\,CaCO_3 + 2\,MgCO_3$$

und nur einmal ein zwischen Dolomit und Magnesit stehendes Mineral

$$CaCO_3 + 3\,MgCO_3 \text{ (Konit)}$$

analysiert hat.

Ich kann jedoch erstens auf Grund dieses, dass die untersuchten Karbonate nicht vor der Analyse als homogen geprüft sind, doch zweitens besonders deshalb, dass sie so äusserst selten sind (nämlich nur ein paarmal vorkommen gegenüber den in übergrosser Zahl analysierten Normaldolomiten), nicht anders annehmen, als dass man hier inhomogene Gemische analysiert hat.[1])

Es ist deshalb nach meiner Ansicht kein Zufall, dass man die zwischenliegenden isomorphen Mischungen niemals findet. Man wird sie auch niemals antreffen. Ebensowenig wie aus einer gemeinschaftlichen Lösung von K_2SO_4 und *KNa*-Sulfat etwas anderes als fast reines K_2SO_4 und ganz reines Doppelsalz entstehen, werden auch die zahlreich gemischten Lösungen von $CaCO_3$, und $CaMgC_2O_6$, welche in der Natur (z. B. als Bikarbonate in CO_2-reichen Gewässern) so oft vorkommen, etwas anderes als fast reinen Kalkspat neben reinem Dolomit liefern können. Ebenso wird man in den grobkörnigen dolomitischen Kalksteinen, wenn man sie zerstösst und in einer schweren Flüssigkeit fraktioniert, niemals etwas anderes finden: die, was ihre Dichte betrifft, zwischen den beiden

[1]) Es giebt zwei Ursachen, welche zu der Bildung von anscheinend homogenen Dolomitkrystallen Veranlassung geben können. Erstens, dass der Normaldolomit eine Hülle um einen Kern von Kalkspat bilden kann (wie z. B. $NaNO_3$ parallel orientiert um den nicht damit isomorphen $CaCO_3$ sich absetzt) und zweitens, weil ein Kalkspatkrystall durch $MgCO_3$-haltige Lösungen partiell in Dolomit verwandelt werden kann. Durch beide Vorgänge können scheinbare homogene Dolomitkrystalle resultieren, welche bei der Analyse sehr variierende Zusammensetzungen aufweisen können.

Extremen liegenden Fragmente werden sich immer wie mechanische Gemenge, niemals als isomorphe Mischungen zeigen, indem man sie durch feineres Zerkleinern und wiederholtes Fraktionieren immer in die beiden Bestandteile zerlegen kann, was bei einer innigen und homogenen Mischung nicht möglich ist.

Der Fall von Isodimorphismus mit Doppelsalzbildung, wobei man (wenn man die reinen Substanzen in ihren stabilen Formen *A* und *B* nennt) als Krystallisationsprodukte erhält:

1) Mischkrystalle des Typus *A*,
2) Krystalle des Doppelsalzes,
3) Mischkrystalle des Typus *B*,

wird sich wahrscheinlich noch verschiedenemale in der Chemie und Mineralogie wiederholen; besonders wenn zwischen zwei oder allen drei dieser Krystalle noch Morphotropie auftritt, ist es bis jetzt für einen Fall von direkter Isomorphie angesehen. Mischversuche können hier nur die endgültige Entscheidung anbringen. Sind solche aber, wie bei vielen Mineralen, unmöglich, so können wir durch zwei Erscheinungen Verdacht haben, dass dieser Fall auftritt: 1) durch die auffallende Vorliebe des Auftretens von einfachen Molekularverhältnissen, 2) durch den Unterschied, welchen schärfere krystallographische Untersuchungen des Doppelsalzes in Vergleich mit den einfachen Salzen oft zeigen werden: gewöhnlich wird man dabei einen Unterschied in der Symmetrie oder in der Hemiëdrie auffinden, was das Nicht-isomorph-sein des Doppelsalzes mit dem einfachen Salze beweist. Als Beispiel führe ich den von Zepharovich als tetraëdrisch-hemiëdrisch erkannten Ullmannit (Antimonnickelglanz) an, dessen Zusammensetzung ein Doppelsalz aus gleichen Molekülen NiS_2 und $NiSb_2$ ist ($NiSSb$); wollte man dieses als isomorphe Mischung auffassen, so müsste es wie die übrigen Glieder der Pyritgruppe pentagonal-hemiëdrisch krystallisieren. Fasst man es dagegen nicht als isomorphe Mischung, sondern als morphotropes Doppelsalz auf, so hat diese krystallographische Abweichung nichts Befremdendes.

Auch bei den Arsenkiesen kommt ähnliches vor. Markassit (FeS_2) und Arseneisen ($FeAs_2$) werden, weil sie rhombisch sind und ihre Krystallformen aufeinander zurückzubringen sind, als isomorph betrachtet. Ausserdem kommt die Verbindung $FeSAs$ als der ebenfalls rhombische Arsenkies vor. Will man diese letzte wie reine isomorphe Mischung von Markassit und Arseneisen auffassen, so findet man allerlei Anomalien, wie z. B. die von Arzruni beobachteten starken Abweichungen in den Krystallwinkeln, wie sie bei echt isomorphen Mischungen durchaus nicht

auftreten. Ganz einfach wird jedoch die Erklärung, wenn man das $FeSAs$ als chemische Verbindung betrachtet, die mit dem FeS_2 nur morphotrop, jedoch nicht isomorph ist. Für die Erklärung spricht auch wieder dieselbe Erscheinung, wie bei dem Dolomit, dass die untersuchten Arsenkiese fast ausschliesslich die Zusammensetzung aus gleichen Molekülen wie das Doppelsalz haben, während doch in der Natur eine überreiche Gelegenheit zur Mischung in allen möglichen Verhältnissen vorkommt. Die sehr seltenen Arsenkiese nach anderer Zusammensetzung werden, wie ich glaube, als inhomogene Mischungen (z. B. Umwachsungen von $FeSAs$ um einen FeS_2-Kern) aufgefasst werden müssen.

Auch bei anderen Mineralen z. B. bei den Diopsiden tritt die Bildung von Doppelsalzen ($CaSiO_3 + MgSiO_3$) auffallend auf.

Man hat bei all diesen Mineralien es immer als Zufall betrachtet, dass die übrigen Mischungen zwischen jedem der beiden einfachen Salze einerseits und dem Doppelsalz anderseits fehlen und angenommen, dass man später glücklicher sein und die fehlenden Mischungen auffinden werde. Dies ist aber nach meinem Dafürhalten unmöglich, wie sich aus folgender Betrachtung ergiebt. Die Doppelsalzbildung macht sozusagen die Mischung zur Unmöglichkeit: die chemische Attraktion zwischen beiden Salzen erlaubt nicht, dass sie ruhig nebeneinander im Krystallgebäude auftreten können: sie vereinigen sich viel eher zu einem neuen chemischen Körper mit abweichenden Eigenschaften. Anderseits ist aber eine Kraft anwesend, welche verursacht, dass Moleküle einer instabilen Modifikation existieren können zwischen anderen stabilen Molekülen, wie z. B. die instabile rhombische Modifikation des Eisenvitriols in isomorpher Mischung mit Bittersalzkrystallen, ja sogar dass ein Körper wie $CuSO_4 + 7$ aq., das unter gewöhnlichen Umständen nicht vorkommt, in Mischung mit Bittersalz auftreten kann. Es scheint, dass, je weniger der labilen Modifikation in der Mischung vorhanden ist, um so hartnäckiger sie auftritt, so dass also viele stabile Moleküle ein einziges instabiles Molekül zwingen können zu bestehen, obwohl dies, in Freiheit gestellt, sofort auseinanderfallen würde.

Diese Kraft ist also der chemischen Anziehungskraft entgegengesetzt und das Gleichgewicht zwischen beiden Kräften verursacht die oft wahrgenommene Erscheinung des isolierten Doppelsalzes zusammen mit den geringen Mischungen an den beiden Extremen. Links und rechts des Doppelsalzes kommt also eine Lücke vor, die geringer oder grösser sein wird, je nachdem die eine oder die andere der beiden genannten Kräfte überwiegt.

VII. Das spezifische Gewicht isomorpher Mischungen.

Im Anfange meiner Arbeiten über den Isomorphismus habe ich versucht, als Grundlage den Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung festzustellen und dies wurde, glaube ich, mit genügender Sicherheit an zwei Salzpaaren (Kalium-Ammoniumsulfat und Kalium-Thalliumalaun) vollführt.

Da die Zahl der Salzpaare, welche die zu einer einigermassen scharfen Feststellung des Gesetzes nötigen Haupteigenschaften, grosse einschlussfreie Krystalle und einfaches doch äusserst genaues Analysier-Verfahren, vereinigen, immerhin eine sehr beschränkte bleiben wird, glaube ich, dass es nicht überflüssig ist, zwei neue Bestätigungen des Gesetzes, welche ich vor kurzem vornahm, mitzuteilen.

Die untersuchten Salze gehörten zu den bekannten Doppelsalzen

$$\overset{\text{I}}{R}_2SO_4 + \overset{\text{II}}{R}SO_4 + 6\,\text{aq.}$$

welche alle ziemlich grosse monokline Krystalle bilden.

Es sind durchaus nicht alle uni- und bivalente Metalle in diesem Doppelsalz substituierbar, sondern nur die einwertigen der Kaliumgruppe (*K*, NH_4, *Rb*, *Cs*, *Tl*) und die zweiwertigen der Zinkgruppe (*Mg*, *Zn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Mn* und *Cu*). Dennoch ist die Anzahl der Doppelsalze eine ziemlich grosse.

Zur Auswahl für meine Zwecke war die Genauigkeit der Analyse ausschlaggebend. Ich fand, dass die Verflüchtigung des Ammoniumsalzes in der Hitze, und die Titrierung des Ferrosulfats mittels Kaliumpermanganat die genauesten Resultate gaben, so dass die beiden folgenden Salzpaare gewählt wurden

$$(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,\text{aq.}$$
$$K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,\text{aq.}$$

und

$$(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,\text{aq.}$$
$$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6\,\text{aq.}$$

Angefangen wurde mit der Darstellung der reinen Doppelsalze und der genauen Bestimmung ihrer spezifischen Gewichte.

Die kalt konzentrierten Lösungen wurden darauf in 9 verschiedenen Volumverhältnissen gemischt und der Krystallisation überlassen. Die Mischkrystalle waren genügend gross und auffallend rein, so dass man leicht unter dem Mikroskop die absolut reinen aussuchen, das spezifische Gewicht in Jodmethylen bestimmen und nachher analysieren konnte.

Durch Vorversuche an abgewogenen Quantitäten der Doppelsalze, welche im Gewicht den untersuchten Mischkrystallen (ca. 50 mgr.) ungefähr gleich kamen, überzeugte ich mich, dass die Fehler in der Analyse $^1/_4$ bis $^1/_2$ % des einen Bestandteils nicht überstiegen.

Die Resultate der Untersuchungen sind in beiden folgenden Tabellen enthalten, wo die Berechnung der spezifischen Gewichte (resp. spezifischen Volume) nach den früher von mir mitgeteilten Formeln stattfand.

Isomorphe Reihe $\begin{cases} K_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,aq. \\ (NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,aq. \end{cases}$

Nr.	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6aq.$	Spez. Gewicht berechnet	Spez. Gewicht gefunden	Differenz der spez. Gewichten	Spez. Volum berechnet	Spez. Volum gefunden	Differenz der spez. Volumina
—	0	—	2·033	—	—	0·4919	—
1	13·48	1·985	1·984	− 0·001	0·5038	0·5040	+ 0·0002
2	20·29	1·961	1·962	+ 0·001	0·5100	0·5097	− 0·0003
3	28·75	1·932	1·935	+ 0·003	0·5176	0·5168	− 0·0008
4	40·90	1·893	1·893	0	0·5283	0·5283	0
5	51·59	1·859	1·860	+ 0·001	0·5379	0·5376	− 0·0003
6	58·52	1·838	1·827	− 0·011	0·5441	0·5473	+ 0·0032
7	73·36	1·794	1·797	+ 0·003	0·5574	0·5565	− 0·0009
8	90·43	1·747	1·755	+ 0·008	0·5724	0·5698	− 0·0026
—	100	—	1·721	—	—	0·5811	—

Isomorphe Reihe $\begin{cases} (NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6\,aq. \\ (NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6\,aq. \end{cases}$

Nr.	Zusammensetzung in Gewichtsprozenten $(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6aq.$	Spez. Gewicht berechnet	Spez. Gewicht gefunden	Differenz der spez. Gewichten	Spez. Volum berechnet	Spez. Volum gefunden	Differenz der spez. Volumina
—	0	—	1·865	—	—	0·5362	—
1	9·80	1·850	1·843	− 0·007	0·5406	0·5426	+ 0·0020
2	17·76	1·838	1·836	− 0·002	0·5441	0·5447	+ 0·0006
3	32·22	1·816	1·812	− 0·004	0·5506	0·5519	+ 0·0013
4	34·56	1·813	1·813	0	0·5516	0·5516	0
5	51·42	1·788	1·785	− 0·003	0·5593	0·5602	+ 0·0009
6	61·77	1·773	1·770	− 0·003	0·5640	0·5650	+ 0·0010
7	71·99	1·759	1·760	+ 0·001	0·5685	0·5682	− 0·0003
8	78·26	1·750	1·747	− 0·003	0·5714	0·5724	+ 0·0010
9	90·00	1·734	1·731	− 0·003	0·5767	0·5777	+ 0·0010
—	100	—	1·721	—	—	0·5811	—

Wie man ersieht, ist auch hier wiederum die Proportionalität zwischen chemischer Zusammensetzung, ausgedrückt in Gewichtsprozenten, und spezifischem Volum (resp. Volumprozente und spezifischem Gewicht) bei isomorphen Mischungen deutlich nachgewiesen.

Über das Leitvermögen von Niederschlagsmembranen.[1])

Von

G. Tammann

in Dorpat.

(Mit einer Textfigur.)

Schichtet man zwei Lösungen übereinander, die an ihrer Berührungsfläche eine semipermeable Niederschlagsmembran bilden, so wird man geneigt sein, dieses System für einen schlechten Leiter der Elektrizität zu halten. Ist die Substanz der trennenden Membran ein Isolator, so hätte man in der That keinen Grund, unserem System, falls es auch aus noch so gut leitenden Lösungen bestände, eine höhere Leitfähigkeit als die des reinen Wassers zuzuschreiben. Das Lösungsmittel vermag nicht den Strom zu leiten, die Jonen aber sind verhindert, ihre Ladungen zu den Elektroden zu transportieren. Ein Versuch in dieser Richtung ergab ein dem erwarteten völlig widersprechendes Resultat. Es zeigte sich, dass die beiden einzigen bekannten semipermeabelen Niederschlagsmembranen,[2]) bestehend aus Ferrocyankupfer und Ferrocyanzink, die Elektrizität ohne merkbaren Widerstand leiten. Dagegen leiten permeabele, sich beständig verdickende Niederschlagsmembranen, trotzdem sich in ihren Poren Jonen befinden, die Elektrizität viel schlechter als die semipermeabelen Membranen. Bei Membranen, deren Substanz isoliert, kann ihre Permeabilität für das gelöste Salz aus dem Leitvermögen eines Systems von Lösung und Membran bestimmt werden.

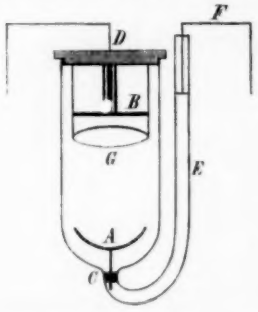
Die Messung des Leitvermögens der Systeme wurde nach der Methode von Kohlrausch mittels Telephon und Messbrücke bewerkstelligt. Da der Widerstand eines Systems aus Lösungen und Membran von der Lage der Membran im Widerstandsgefäss abhängt, so muss man, um weitläufige Reduktionen zu vermeiden, von folgendem Kunstgriffe Ge-

[1]) M. Traube, Arch. f. Anat. u. Physiol. 1867, S. 87.

[2]) G. Tammann, Wied. Ann. **34**, 299. 1888.

brauch machen. Schichtet man nämlich Lösungen von gleichem Leitvermögen übereinander, so wird es offenbar gleichgültig sein, in welchen Abständen von den Elektroden sich die Membran befindet.

Dem Widerstandsgefässe wurde beistehende Form gegeben. Die den Deckel D durchsetzende Elektrode B ist von einem Glasstutzen G, an dessen Rand Membrane angeklebt werden können, umschlossen. Die Elektrode A ist bei C ins Rohr E geschmolzen. Den Kontakt zwischen der Platinelektrode A und dem Kupferdraht F vermittelt Quecksilber. Nach Herstellung eines Paares Lösungen von gleicher Leitfähigkeit wurden diese vorsichtig übereinander geschichtet, so dass die Niederschlagsmembran sich etwa in der Mitte zwischen beiden Elektroden befand.



Die folgenden Zusammenstellungen geben die Leitvermögen ($K.10^8$) in Ohm für die Temperatur 18°5. In Klammern folgen die Leitvermögen für ein System zweier Lösungen mit semipermeabler Membran dem Mittel aus dem Leitvermögen jener Lösungen.

$4\,KCy, FeCy_2$	166·9	166·6	{166·5}
$CuSO_4$	166·3		
$4\,KCy, FeCy_2$	49·3	49·4	{49·3}
$CuSO_4$	49·5		

Man bemerkt, dass das Leitvermögen des Systems nach Einschaltung der Membran innerhalb der Fehlergrenzen unverändert geblieben ist. Gewöhnlich bleibt das Leitvermögen des Systems während einiger Stunden unverändert. Nur falls eine stärkere Fällung von Ferrocyankupfer eintritt, sinkt das Leitvermögen der Ausscheidung von Ferrocyankupfer entsprechend. Die ausserordentlich feine Membran von Ferrocyankupfer hält sich von allen Niederschlagsmembranen am längsten unverändert. Die Niederschlagsmembran von Ferrocyanzink ist in der ersten Minute nach ihrer Bildung für Ferrocyankalium und Zinksulfat impermeabel, verdickt sich aber bald und wird undurchsichtig. Entsprechend der Fällung von Ferrocyanzink nimmt das Leitvermögen des Systems ein wenig ab, um dann, nachdem die Wand eine gewisse Stärke erhalten hat, sich nicht weiter zu ändern.

$4\,KCy, FeCy_2$	166·9	166·5	{166·7}	0·5 m
$ZnSO_4$	166·2		{166·2}	4 m
			{165·2}	5 m
			{163·8}	25 m
			{163·8}	22 h

$4\,KCy, FeCy_2$	49·3	49·2	{49·3}	0·5 m
$ZnSO_4$	49·1		{48·9}	3 m
			{48·6}	12 m
			{48·5}	31 m

Schichtet man auf eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul eine Lösung von Ferrocyankalium, so erhält man eine sehr zarte Haut, die sich lange ohne merkbare Verdickung erhält. Die Membran ist für die beiden genannten Salze impermeabel, permeabel aber für Salpetersäure, die in den Lösungen des salpetersauren Quecksilberoxyduls enthalten ist.

$4\,KCy, FeCy_2$	166·9	166·9	{166·4}	4 m
$HgNO_3$	166·9		{165·5}	5 m
			{163·4}	21 m
			{162·7}	40 m

Die grosse Menge der Niederschlagsmembranen ist für die Salze, aus denen sich die Membran bildet, permeabel. Schichtet man über Lösungen von schweren Metallen Lösungen von kohlen-, phosphor-, pyrophosphor- oder kieselsauren Alkalien, so verdicken sich die gebildeten Membranen ziemlich rasch, auch wenn dieselben anfangs ausserordentlich dünn waren. Im Schlierenapparat sieht man die Membran von beiden Seiten von einem leuchtenden Rande umgeben, ein Zeichen, dass in der Membran beständig Fällung stattfindet.[1]) Für die Kombination $KHO + ZnSO_4$ und $KHO + CuSO_4$ sind die Leitvermögen bestimmt worden. Man bemerkt, dass diese Gruppe von Membranen sich den semipermeabelen gegenüber wesentlich unterscheidet. Die Einschaltung einer semipermeabelen Membran vermindert die Leitfähigkeit des Systems um etwa 0·1 Prozent, die Einschaltung einer Membran von Zinkoxyd- oder Kupferoxydhydrat vermindert aber die Leitfähigkeit um 8 Prozent resp. 5 Prozent. Die starke Verminderung der Leitfähigkeit dieser Systeme kann, da die anfängliche Dicke der Membranen die der Ferrocyankupfermembran nicht wesentlich übertrifft, wohl nur dem Widerstande der Membran zugeschrieben werden.

KHO	169·2	169·7	{155·8}	1 m
$ZnSO_4$	170·2		{154·0}	2 m
			{138·6}	6 m
			{130·9}	30 m
KHO	166·8	169·5	{160·3}	1 m
$CuSO_4$	171·2		{158·4}	3 m
			{150·9}	8 m
			{138·0}	22 m

[1]) Tammann, l. c.

Schaltet man zwischen beide Elektroden eine Membran aus isolierender Substanz, so wird das Leitvermögen des Systems, bestehend aus Lösung und Membran, offenbar nur von dem Summenwerte der Querschnitte aller Membranporen abhängen. Falls innerhalb der Poren die Lösung die Konzentration der umgebenden Flüssigkeit besitzt, giebt das Verhältnis aus dem Leitvermögen des Systems mit und ohne Membran ein Mass für die Porosität der Membran. Einige Versuche mit Pyroxylinmembranen zeigten, dass sich die Leitfähigkeit des Systems mit der Zeit beständig verringert. Will man keine Kontraktion der Poren annehmen, so muss man sich zur Annahme einer allmählichen Verdünnung der Lösung in den Poren entschliessen.

System aus $^1/_{10}$normaler Chlorkaliumlösung und 0·1 mm dicker Pyroxylinhaut:

Leitvermögen ohne Membran 98.					
Leitvermögen mit Membran nach	0·5 m	2 m	7 m	14 m	16 h
	6·2	6·0	5·7	5·5	4·1

Das Leitvermögen scheint von der Dicke der Membran unabhängig zu sein. Versuche in dieser Richtung ergaben bei Stücken ein und derselben Membran ebenso grosse Unterschiede in den Leitfähigkeiten, als bei Membranen verschiedener Dicke.

Im Juni 1890.

Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von dissociierten Körpern.

Von

Arthur A. Noyes.

(Mit einem Holzschnitt.)

Inhalt. I. Einleitung. Hauptsätze der Beeinflussung. — II. Substanzen mit einem gemeinschaftlichen Jon. 1. Binäre Elektrolyte. Theorie. 2. Versuche. 3. Ursache der Abweichungen. 4. Allgemeine Gesetzmässigkeiten bei der Löslichkeitsverminderung. 5. Zwei Substanzen, beide im Überschuss. 6. Versuche mit ternären Elekrolyten. 7. Frühere Versuche mit leicht löslichen Salzen. — III. Bedeutung der Resultate für die Kenntnis der Dissociation. — IV. Substanzen mit lauter verschiedenen Jonen. — V. Schluss.

I. Einleitung. Hauptsätze der Beeinflussung.

Trotz der vielen auch schon sehr früh angestellten Untersuchungen über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen ist die Natur dieses Vorgangs bis in die neueste Zeit vollkommen unverstanden geblieben. Erst durch die elektrolytische Dissociationstheorie, welche schon Licht auf so viele bis dahin dunkle theoretische Fragen geworfen hat, ist eine Erklärung des fraglichen Phänomens möglich geworden. Die Theorie desselben hat neulich Nernst[1]) abgeleitet, indem er die nahe Analogie zwischen Verdampfung und Löslichkeit und die gleiche Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die beiden besonders betonte. Um die Richtigkeit seiner Folgerungen zu prüfen, hat er auch einige Versuche angestellt, welche dieselbe in der That bestätigen. Da die Sache aber wegen ihrer Wichtigkeit nicht nur für die Kenntnis der Löslichkeitserscheinungen selbst, sondern auch für die Dissociationstheorie und das Massenwirkungsgesetz eine weitere Prüfung reichlich verdient, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Ostwald die folgende Untersuchung vorgenommen, und ihm und Herrn Dr. Nernst, die mich durch ihren Beistand sowohl in der theoretischen als in der praktischen Ausführung dieser Arbeit sehr verpflichtet haben, möchte ich an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

Ich will zunächst die von Nernst abgeleiteten Prinzipien, welche

[1]) Diese Zeitschr. 4, 372.

hier in Betracht kommen, als direkte Folge des Massenwirkungsgesetzes kurz wiedergeben:

Bekanntlich besteht in einer gesättigten Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen dem festen ungelösten Körper einerseits und der in die Lösung gegangenen Menge anderseits, und ferner ist die Löslichkeit unabhängig von der Menge fester Substanz, die sich in Berührung mit der Lösung befindet, oder, wie man zu sagen pflegt, die aktive Masse des festen Körpers ist konstant. Deshalb muss die aktive Masse (resp., wenn mehrere, das Produkt derselben) des gelösten Anteils, welcher anderseits das Gleichgewicht hält, auch konstant sein. Wie einleuchtend dieses auch sein mag, konnte es vor der Aufstellung der elektrolytischen Dissociationstheorie nicht in allen Fällen aufrecht gehalten werden; denn häufig wurde die Löslichkeit eines Salzes beim Zusatz eines anderen beträchtlich beeinflusst, auch in Fällen, wo eine chemische Wechselwirkung ausgeschlossen zu sein schien und wo von einer wesentlichen Änderung des Lösungsmittels wegen des sehr kleinen Zusatzes keine Rede sein konnte; und es lag damals kein Grund vor, die aktive Masse als etwas anderes als die gesamte gelöste Menge anzunehmen. Eine andere Annahme ist aber jetzt, wie Nernst gezeigt hat, notwendig geworden, denn die elektrolytische Dissociationstheorie hat uns gelehrt, dass Salze, Säuren und Basen in wässriger Lösung teilweise und zwar häufig grösstenteils in ihre elektrolytische Bestandteile oder Jonen gespalten sind. Darnach hat die gesamte gelöste Menge für die chemische Mechanik keine Bedeutung mehr: Was in der Lösung das Gleichgewicht mit dem ungelösten Körper hält, sind entweder die Jonen, der undissociierte Anteil, oder am wahrscheinlichsten beide gleichzeitig. Welche von diesen drei Möglichkeiten thatsächlich der Fall ist, brauchen wir nicht zu wissen, denn nach dem allgemeinen Dissociationsgesetz muss in der Lösung Proportionalität zwischen der aktiven Masse des undissociierten Stoffes und dem Produkt der aktiven Massen seiner Dissociationsprodukte (hier der Jonen) bestehen; wenn also, wie bei einer gesättigten Lösung, das System so bedingt ist, dass eine dieser Grössen konstant ist, folgt auch die Konstanz der anderen. Wir können daher die folgenden zwei Sätze aufstellen:

In einer gesättigten Lösung von einem teilweise dissociierten Stoffe bleibt der undissociierte Anteil desselben unverändert, auch wenn ein anderer dissociierter Stoff zugesetzt wird.

Dasselbe gilt auch für das Produkt der aktiven Massen der Dissociationsprodukte (der Jonen) des Stoffes, mit welchem die Lösung gesättigt ist.

Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Zusatz nicht so gross, noch von solcher Beschaffenheit ist, dass eine merkliche Änderung des Lösungsmittels stattfindet, und weiter, dass keine spezielle chemische Einwirkung, wie z. B. die Bildung eines Doppelsalzes, zwischen den gelösten Körpern ins Spiel kommt.

II. Substanzen mit einem gemeinschaftlichen Jon.

1. Binäre Elektrolyte. Theorie.

Betrachten wir jetzt den Fall, wo die zugesetzte Substanz ein Jon mit der schon gelösten Substanz gemeinschaftlich hat, z. B. Zusatz von Salzsäure zu einer gesättigten Kaliumchloridlösung. Durch diesen Zusatz wird eine neue Menge *Cl*-Jonen in die Lösung hineingebracht; deshalb muss, damit die Konstanz des Produkts der Mengen der *K*- und *Cl*-Jonen erhalten bleibt, die Menge der *K*-Jonen abnehmen; mit anderen Worten, Kaliumchlorid fällt aus — seine Löslichkeit nimmt ab. Die Analogie von diesem Fall mit dem Zurückgehen der Dissociation im Gaszustand, wie es z. B. bei Ammoniumchlorid durch Hineinbringen von einem seiner Zersetzungsprodukte, Ammoniak oder Chlorwasserstoff, in denselben Raum geschieht, wurde von Nernst gelegentlich der ursprünglichen Entwicklung der Theorie besonders hervorgehoben.

Als mathematischen Ausdruck für die fragliche Beeinflussung der Löslichkeit bei binären Elektrolyten giebt Nernst die folgende Formel an:

$$(m_0 a_0)^2 = ma(ma + xa_1)$$

worin m_0 die Löslichkeit des Körpers ohne Zusatz, m die Löslichkeit nach dem Zusatz der Menge x eines anderen Körpers mit gleichem Jon, a_0 die Dissociation des ersten Körpers in gesättigter Lösung ohne Zusatz, a_1 die Dissociation desselben bei Gegenwart des zugesetzten Körpers und a die Dissociation des letzteren. Diese Formel ist der Ausdruck des zweiten oben ausgesprochenen Satzes; sie sagt uns die Konstanz des Produkts der Mengen der Jonen, denn $m_0 a_0$ ist die Menge von jedem der beiden Jonen vor dem Zusatz und ma ist die Menge des nicht zugesetzten Jons und $(ma + xa_1)$ die Menge des zugesetzten Jons nach dem Zusatz. Als Ausdruck des ersten Satzes, welcher die Konstanz des undissociierten Anteils behauptet, ergiebt sich folgende einfache Formel:

$$m_0 (1 - a_0) = m(1 - a).$$

Löst man diese beiden Gleichungen für m die Löslichkeit nach dem Zusatz, so bekommt man:

$$m = -\frac{x a_1}{2a} + \sqrt{m_0^2 \frac{a_0^2}{a^2} + \frac{x^2}{4} \cdot \frac{a_1^2}{a^2}} \qquad (1)$$

und:

$$m = m_0 \frac{1 - a_0}{1 - a} \qquad (2)$$

Diese beiden Gleichungen sind theoretisch identisch. Die zweite empfiehlt sich ihrer grösseren Einfachheit wegen für die Diskussion spezieller Fälle. Die erste dagegen hat in ihrer Anwendung auf Salze, welche im allgemeinen viel dissociiert sind, den grossen praktischen Vorteil für die Berechnung, dass Fehler in der Dissociation (a) verhältnismässig wenig ausmachen, während dieselben in der zweiten Formel (in der Grösse $(1 - a)$) sehr multipliziert werden. Es ist weiter von Interesse zu bemerken, dass der Einfluss eines solchen Fehlers im entgegengesetzten Sinne liegt, je nachdem man die Löslichkeit nach der ersten oder nach der zweiten Formel berechnet. Ist z. B. a zu gross angenommen, so würde man nach Formel (I) die berechnete Löslichkeit m zu klein, nach Formel (2) dagegen zu gross finden. Liegt die thatsächliche Löslichkeit zwischen den beiden, dann würde man nur auf einen Fehler in der angenommenen Dissociation, nicht aber notwendigerweise auf eine Abweichung von den Formeln selbst schliessen. Mit diesen vorläufigen Bemerkungen wenden wir uns zu den experimentellen Resultaten.

2. Elektrolytisch binäre Substanzen. Versuche.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden alle in einem Thermostat von Ostwaldscher [1]) Konstruktion ausgeführt, worin die Lösungen mehrere Tage unter häufigem Umschütteln in Berührung mit einem grossen Überschuss der festen Substanz stehen blieben. Davon, dass der Gleichgewichtszustand erreicht war, habe ich mich wiederholt dadurch überzeugt, dass ich denselben sich einerseits von einer übersättigten, anderseits von einer ungesättigten Lösung aus herstellen liess. Die zugesetzte Substanz wurde immer im festen Zustande in abgewogener Menge in ein bestimmtes Volum der Lösung hineingebracht. Nur bei den Versuchen mit Salzsäure war dieses nicht möglich; bei diesen wurde deshalb aus einer Burette eine Säure von bekannter Stärke hinzugefügt und die Zunahme des Volums in Rechnung gebracht. Nach der Sättigung und dem Absetzen des Niederschlags wurde dann eine Menge, gewöhnlich 50 ccm, herauspipettiert und ohne Filtrieren analysiert. Die Resultate, sowohl die Löslichkeit selbst, wie die zugesetzten Mengen sind immer in Normalgehalt ausgedrückt.

[1]) Diese Zeitschr. 2, 564.

Zuerst seien die Versuche mit organischen Säuren mitgeteilt. Ich habe zwei bei gleicher Konzentration nahezu gleichviel dissociierte Säuren ausgesucht, weil bei solchen die Berechnung der theoretischen Löslichkeit einfacher ist. Oxanilsäure wurde nämlich zu der gesättigten Lösung von α-Bromisozimmtsäure (Schmelzpunkt 120°) in wechselnder Menge zugesetzt.[1]) Um die nach dem Zusatz gelöste Menge der Bromisozimmtsäure zu bestimmen, wurde sie mittelst Natriumamalgams reduziert und das Natriumbromid mit Silberlösung titriert. Dass diese Reduktion glatt vor sich geht, habe ich mich durch besondere Versuche überzeugt. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle I. α-Bromisozimmtsäure mit Oxanilsäure (25°).

Zusatz	Gef. Löslichkeit	Ber. Löslichkeit
0	0·0176[2])	—
0·0272	0·0140	0·0136
0·0524	0·0129	0·0120

In der letzten Spalte ist die nach der Formel:

$$m = -\frac{x a_1}{2a} + \sqrt{m_0{}^2 \frac{a_0{}^2}{a^2} + \frac{x^2 a_1{}^2}{4 a^2}}$$

berechnete Löslichkeit angegeben. Bei dieser Rechnung wird $m_0 = 0{\cdot}0176$ und $x = 0{\cdot}0272$ resp. $0{\cdot}0524$ gesetzt. a_0 der Dissociationsgrad der Bromisozimmtsäure kann man aus Ostwalds[3]) Messungen ihrer Leitfähigkeit ermitteln. Er hat nämlich für diese Säure die Dissociationskonstante 0·0144 gefunden. Nun ist aber diese Konstante $k = \frac{a^2}{1-a} n$, wo a den Dissociationsgrad und n den Normalgehalt bedeuten. Setzt man für n den oben gefundenen Werth 0·0176 ein, so kann man durch Lösung der Gleichung oder auch leicht durch Probieren den entsprechenden Dissociationsgrad a_0 finden. Dieser ergiebt sich zu 0·583, d. h. die Säure ist in gesättigter Lösung 58·3 Prozent dissociiert. In ähnlicher Weise vermag man mit Hilfe der Dissociationskonstante der Oxanilsäure, welche ich zu 0·0118[4]) fand, durch einen ziemlich um-

[1]) Die Jonen der Oxanilsäure sind $\overset{+}{H}$ und $C_6H_5\overset{-}{N}HCOCO_2$ — die der Bromzimmtsäure $\overset{+}{H}$ und $C_6H_5\overset{-}{C}HCBrCO_2$. — Beide Säuren haben also $\overset{+}{H}$ Jonen gemeinsam und eine Verminderung der Löslichkeit muss eintreten.

[2]) Es wurde alkalimetrisch 0·0175, durch Reduktion und Titration mit Silbernitrat 0·0177 gefunden.

[3]) Diese Zeitschr. **3**, 278.

[4]) Ostwald fand für sein Präparat den nahezu gleichen Wert 0·0121.

ständlichen Annäherungsprozess, dessen Einzelheiten ich hier nicht beschreiben kann, die Werte von a und a_1 auch zu bestimmen. Für a_1, die Dissociation der Bromisozimmtsäure nach dem Zusatz der Oxanilsäure, wurde so 0·453 beim ersten und 0·390 beim zweiten Versuche gefunden; für a, die Dissociation der Oxanilsäure, ergaben sich die Werte 0·403 und 0·340. Damit ist alles bekannt, was die Berechnung der Löslichkeit m fordert. Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, obwohl nicht vollkommen, ist immerhin eine Bestätigung der oben ausgesprochenen Prinzipien: ohne Hilfe der elektrolytischen Dissociationstheorie hätte man selbst den Sinn der Löslichkeitsbeeinflussung nicht voraussagen können.

Es sei noch erwähnt, dass sowohl die Löslichkeit der Bromisozimmtsäure, wie die der Oxanilsäure auch durch unorganische Säuren (HCl und HNO_3) vermindert wird; denn ein Zusatz derselben zu der gesättigten Lösung von jeder bringt alsbald eine Ausscheidung hervor.

Jetzt will ich einige mit Silberbromat ausgeführte Versuche folgen lassen. Dieses Salz spaltet sich in die Jonen $\overset{+}{Ag}$ und $\overset{-}{BrO_3}$. Es war daher vorauszusehen, dass seine Löslichkeit durch den Zusatz entweder eines anderen Bromats oder eines anderen Silbersalzes vermindert werden würde. Um dieses zu zeigen, wurden zu einer gesättigten Silberbromatlösung abgewogene Mengen von Kaliumbromat und Silbernitrat hinzugefügt. Im ersten Falle wurde das gelöste Silberbromat nach Reduktion zu Silberbromid gewichtsanalytisch; im zweiten Falle durch Zusatz von Jodkalium und Titration mit Natriumthiosulfat massanalytisch bestimmt. Die Resultate sind folgende:

Tabelle II. $AgBrO_3$ mit $AgNO_3$ und $KBrO_3$ (24·5°).

Zusatz	Löslichkeit beim Zusatz von $AgNO_3$	Löslichkeit beim Zusatz von $KBrO_3$	Berechnete Löslichkeit
0	0·00810	0·00810	—
0·00850	0·00510	0·00519	0·00504
0·0346	0·00216	0·00227	0·00206

Erstens sieht man an diesen Zahlen, dass die Löslichkeit durch den Zusatz von Silbernitrat und Kaliumbromat gleichviel vermindert wird. Bekanntlich sind diese Salze, wie im allgemeinen alle diejenigen, die nur einwertige Jonen enthalten, bei gleicher Konzentration nahezu gleich dissociiert. In beiden Fällen sind deshalb auch gleiche Mengen Jonen ($\overset{+}{Ag}$ resp. $\overset{-}{BrO_3}$) zugesetzt, und somit musste nach der Theorie,

wie thatsächlich gefunden, gleiche Verminderung der Löslichkeit eintreten. Zweitens stimmt, wie die letzte Kolumne erweist, die aus der bekannten Dissociation berechnete Löslichkeit mit der wirklich gefundenen befriedigend überein. Die berechneten Werte sind nach der Formel: $m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 \frac{a_0^2}{a^2} + \frac{x^2}{4}}$ erhalten. Diese Formel folgt aus der oben angegebenen $\left(m = -\frac{x a_1}{2 a} + \sqrt{m_0^2 \frac{a_0^2}{a^2} + \frac{x^2 a_1^2}{4 a^2}}\right)$ für den Fall, dass $a = a_1$ ist, d. h. wenn nach dem Zusatz der Dissociationsgrad des zugesetzten Salzes dem des ursprünglich gelösten gleich ist. Wie leicht zu zeigen ist[1]) tritt dieser Fall ein, wenn die zwei Salze bei gleicher Konzentration gleichviel dissociiert sind, und in diesem Falle ist der Wert von a gleich der Dissociation, welche der Konzentration $m + x$ von jedem Salze allein entspricht. m ist allerdings die Grösse, die wir bestimmen wollen — ist also vorläufig unbekannt, doch lässt sie sich mit einer Genauigkeit hinreichend für die Bestimmung von a von vornherein schätzen, oder wenn nötig, kann man die Berechnung von m ein zweites Mal ausführen. Die Werte von a und a_0 sind den Messungen von Kohlrausch über die Leitfähigkeit von Silbernitrat entnommen. Bekanntlich ist das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit bei irgend einer Verdünnung zu der bei sehr grosser Verdünnung gleich dem Dissociationsgrad des Salzes. Es ergiebt sich darnach a_0 zu 0·949, und a im ersten Falle zu 0·930, im zweiten Falle zu 0·884.

Andere Versuche wurden mit verschiedenen Thalliumsalzen gemacht, da diese wegen ihrer geringen Löslichkeit besonders geeignet sind. Da keine Messungen über die Leitfähigkeit von Thalliumsalzen vorliegen, habe ich zuerst Thallonitrat in dieser Richtung untersucht. Für dieses Salz wurden folgende Zahlen bei 25° erhalten.

Tabelle III. Leitfähigkeit von $TlNO_3$ (25°).

v	μ_v für $TlNO_3$	μ_v für KNO_3	v	μ_v für $TlNO_3$	μ_v für KNO_3
4	95·7	103·3	128	129·0	130·1
16	114·3	117·4	256	130·9	133·1
32	121·0	122·5	512	132·2	135·0
64	125·4	126·1	1024	133·5	135·8
			∞	138·2[2])	140·8

In einer beistehenden Spalte habe ich Kohlrauschs Messungen von Kaliumnitrat zum Vergleich gegeben. Man sieht, dass das Thallium-

[1]) Vergl. Nernst, diese Zeitschr. 4, 380.

[2]) Geschätzter Wert.

atom trotz seines mehr als fünffachen Gewichtes nahezu gleich schnell wie das Kaliumatom wandert. Aus den obigen Messungen von Thallonitrat sind die Werte der Dissociation, welche in der Berechnung der folgenden Löslichkeitsversuche in Betracht kommen, entnommen.

Zunächst wurde die Verminderung der Löslichkeit des Thalliumbromürs durch Zusatz von Thalliumnitrat studiert. Das erstere Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur so unlöslich, dass die gesättigte Lösung nur eine sehr geringe Trübung mit Silbernitrat zeigt. Deshalb wurden die Versuche bei höherer Temperatur, nämlich bei 68°5 angestellt. Die erhaltenen Resultate[1]) folgen:

Tabelle IV. *TlBr* mit $TlNO_3$ (68·5°).

Zusatz	Gef. Löslichkeit	Ber. Löslichkeit
0	0·00869	—
0·0163	0·00410	0·00398
0·0294	0·00289	0·00266
0·0955	0·00148	0·00107

In der folgenden Tabelle sind ferner die Ergebnisse einiger mit Thalliumrhodanür bei 25° ausgeführten Versuche gegeben: Thallonitrat und Kaliumrhodanid wurden zugesetzt. In beiden Fällen wurde die gelöste Menge Thalliumrhodanür mittels Titration gegen Silberlösung bestimmt, der Versuch, wo Kaliumrhodanid zugesetzt war, hat daher weniger Anspruch auf Genauigkeit.

Tabelle V. *TlSCN* mit $TlNO_3$ und *KSCN* (25°).

Zusatz	Löslichkeit beim Zusatz von $TlNO_3$	Löslichkeit beim Zusatz von *KSCN*	Berechnete Löslichkeit
0	0·0149	0·0149	—
0·0227	0·00852	0·0083	0·00783
0·0822	0·00406	—	0·00332

Dann habe ich zu einer Lösung von Thalliumchlorür bei 25° erstens Thallonitrat, zweitens Salzsäure in äquivalenter Menge zugesetzt. In beiden Fällen wurde die Menge Chlor durch Titration mit Silbernitrat nach Volhard, im zweiten Falle aber erst nach Abdampfen der freien Salzsäure bestimmt. Die berechneten Werte sind, wie immer, nach der Formel: $m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0{}^2 \frac{a_0{}^2}{a^2} + \frac{x^2}{4}}$ erhalten:

[1]) An die Werte ist die Korrektion für die Ausdehnung des Wassers angebracht: sie geben also den wirklichen Normalgehalt bei 68·5°.

Tabelle VI. $TlCl$ mit $TlNO_3$ und HCl (25°).

Zusatz	Löslichkeit beim Zusatz von $TlNO_3$	Löslichkeit beim Zusatz von HCl	Berechnete Löslichkeit
0	0·0161	0·0161	—
0·0283	0·00830	0·00836	0·00783
0·0560	0·00571	0·00565	0·00508
0·1468	0·00332	0·00316	0·00253
1·000	—	0·00200	—

Wie man sieht, ist die Löslichkeit durch den Zusatz des Thallonitrats und der Salzsäure gleichviel vermindert; auch stimmen die berechneten mit den gefundenen Werten, besonders wenn man die Verminderung der Löslichkeit betrachtet, annähernd überein. Doch sind die Abweichungen zwischen diesen keineswegs klein. Es ist zu bemerken, dass sie mit zunehmendem Zusatz zunehmen und dass Abweichungen in demselben Sinne bei Nernsts Versuchen mit Silberacetat[1]) und auch bei den oben mitgeteilten mit Silberbromat, Thalliumbromür und Thalliumrhodanür vorkommen; nur bei Silberbromat und Thalliumbromür waren sie wegen der grösseren Verdünnung der Lösung verhältnismässig klein. Die Erscheinung ist also ganz allgemein.

3. Ursache der Abweichungen.

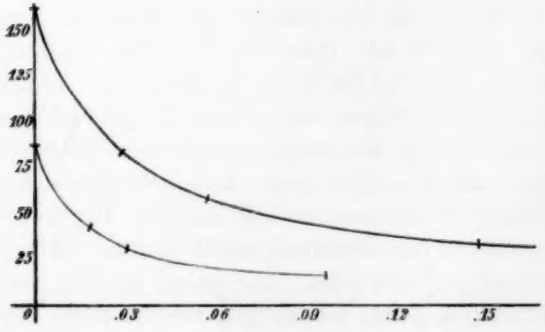
Über die Ursache dieser Abweichungen sind zwei Annahmen möglich. Die erste wäre, dass die Prinzipien, aus denen die Formel abgeleitet wurde, nicht streng richtig sind; allein diese Prinzipien sind, wie wir oben sahen, bloss die allgemeinen Gesetze der Massenwirkung, und es ist sehr unwahrscheinlich, dass diese, jedenfalls in so verdünnter Lösung (0·1 normal), so erhebliche Abweichungen erleiden. Die zweite mögliche Annahme ist, dass die aus der Leitfähigkeit ermittelte Dissociation nicht genau die wirkliche ist. Diese Hypothese hat auch aus anderen Gründen grosse Wahrscheinlichkeit; denn bekanntlich stimmt bei den Salzen und anorganischen Säuren, wenn man ihre Dissociation aus der Leitfähigkeit berechnet, das Dissociationsgesetz nicht, obgleich Ostwald in dieser Weise für eine sehr grosse Anzahl organischer Säuren die Gültigkeit desselben hat konstatieren können. Wir haben übrigens bei diesen Versuchen einen Prüfstein, woran wir die Richtigkeit dieser zweiten Annahme prüfen können. Wir haben nämlich oben gesehen, dass das Massenwirkungsgesetz uns zu zwei verschiedenen Formeln für die Berechnung der Löslichkeitsverminderung führt, und dass

[1]) Diese Zeitschr. 4, 381.

bei diesen Formeln der Einfluss eines Fehlers in der Dissociation im entgegengesetzten Sinne liegt. Kommt also die Abweichung zwischen den gefundenen und berechneten Werten thatsächlich von einem Fehler in der eingeführten Dissociation her und giebt, wie hier der Fall ist, die Berechnung nach der Formel $m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_1{}^2 \frac{a_0{}^2}{a^2} + \frac{x^2}{4}}$ zu kleine Werte, dann müsste die zweite Formel $m = m_0 \frac{1 - a_0}{1 - a}$ zu zu grossen Werten führen. In der That findet man nach der zweiten Formel für die drei oben tabellierten Zusätze m gleich: 0·0114, 0·0088 und 0·0061, —, Werte, welche viel höher sind als die gefundenen. Dass hierbei die Abweichungen sich soviel grösser ergeben, als die bei der Anwendung der anderen Formel, war zu erwarten, und bestätigt die Ansicht über ihre Ursache, denn die Dissociation a kommt in der zweiten Formel in der Form $(1 - a)$ vor und der Wert von a ist nicht sehr weit von eins entfernt. Es liegt also kein Grund vor, die strenge Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes zu bezweifeln; wohl aber die genaue Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Dissociation. Um die Betrachtung der Ergebnisse der Löslichkeitsversuche nicht zu unterbrechen, will ich erst später die Bedeutung dieser Abweichungen weiter erörtern.

4. Allgemeine Gesetzmässigkeiten bei der Löslichkeitsverminderung.

Jetzt wollen wir den Gang der Verminderung der Löslichkeit mit zunehmendem Zusatz näher untersuchen. Die nebenstehenden Kurven veranschaulichen denselben; die untere stellt die Versuche mit Thalliumbromür, die obere die mit Thalliumchlorür dar, als Ordinaten sind die Löslichkeiten, als Abscissen die Zusätze aufgetragen: Wie man sieht, nimmt die Löslichkeit zunächst sehr schnell ab, dann mit zunehmendem Zusatz immer langsamer, und nähert sich asymptotisch einem Minimum. Dieses Minimum ist aber im allgemeinen nicht Null, sondern es ist gleich der Menge des Stoffes, welche in undisso-



ciiertem Zustande in der gesättigten Lösung (ohne Zusatz) existiert. Nämlich in der Formel $m = m_0 \frac{1 - a_0}{1 - a}$ nimmt a, die Dissociation des ursprünglichen Salzes, mit zunehmendem Zusatz stetig ab, und nähert sich dem Werte Null; dann ist aber $m = m_0(1 - a_0)$, was der mathematische Ausdruck des eben ausgesprochenen Satzes ist. In der obigen Tabelle ist ein Versuch, welcher die Löslichkeit von Thalliumchlorür in normaler Salzsäure zeigt, mitgeteilt. Es war 0·0020 gefunden, während der theoretische Grenzwert $(m_0(1 - a_0))$ gleich 0·00151 ist. Er war also bei diesem Versuche beinahe erreicht.

Ein Vergleich zwischen den Versuchen mit Thalliumchlorür und denen mit α-Bromisozimmtsäure zeigt in klarer Weise, wie verschieden der Einfluss eines Zusatzes von bestimmtem Betrag ist, je nachdem die Stoffe mehr oder weniger dissociiert sind. Diese beiden Körper sind nahezu gleich löslich, doch bedingt bei Thalliumchlorür ein Zusatz, der doppelt so gross wie die ursprüngliche Löslichkeit ist, eine Verminderung derselben fast genau auf die Hälfte; ein gleicher Zusatz bei der Bromisozimmtsäure dagegen nur auf etwa drei Viertel.

Die Löslichkeitsverminderung wäre natürlich am grössten bei einem vollkommen dissociierten Stoffe. Ein solcher Fall kommt praktisch in der analytischen Chemie[1]) zuweilen vor, wo man, um die Löslichkeit eines Niederschlags zu vermindern, zu dem Waschwasser etwas des ausfällenden Reagenzes zusetzt, wie Schwefelsäure beim Auswaschen von Bleisulfat u. s. w. Wegen der sehr kleinen Löslichkeit kann der Stoff als vollkommen dissociiert angesehen werden. Dann nimmt nach der Theorie die Löslichkeit[2]) in folgender Weise ab; wie oben bedeutet x den Zusatz, hier in Vielfachen der Löslichkeit in reinem Wasser m_0 ausgedrückt, und m die Löslichkeit nach dem Zusatz gleichfalls in Bruchteilen der ursprünglichen Löslichkeit gegeben.

x	m_0	$2\,m_0$	$3\,m_0$	$4\,m_0$	$10\,m_0$	$40\,m_0$	$100\,m_0$
m	$0{\cdot}62\,m$	$0{\cdot}41\,m_0$	$0{\cdot}30\,m_0$	$0{\cdot}24\,m_0$	$0{\cdot}10\,m_0$	$0{\cdot}02\,m_0$	$0{\cdot}01\,m_0$

Fast ebensoviel wird also durch einen kleinen Zusatz z. B. den zehn- und zwanzigfachen erreicht, als durch einen sehr viel grösseren.

5. Zwei Substanzen, beide im Überschuss.

Als Beispiel des von Nernst besprochenen speziellen Falles, wobei beide Salze im Überschuss vorhanden sind, die Lösung also an beiden

[1]) Vgl. Ostwald, Lehrbuch 2, 660.

[2]) Streng gelten diese Zahlen nur für binäre Elektrolyte, doch wäre der Gang derselben bei ternären Elektrolyten nicht sehr verschieden.

gesättigt ist, habe ich einen Versuch mit Thalliumchlorür und Thalliumrhodanür ausgeführt. Die gesamte gelöste Menge Chlor plus Rhodan bestimmte ich durch Titration mit Silberlösung und dann das Rhodan allein nach Oxydation durch gasförmiges Chlor zu Schwefelsäure als Baryumsulfat. Dass die Oxydation des Rhodans zu Schwefelsäure eine quantitative ist, wurde durch einen besonderen Versuch mit einer bekannten Rhodankaliumlösung bewiesen. Dieselben Formeln für die Berechnung der Verminderung der Löslichkeit gelten auch für diesen speziellen Fall; nur ist statt des Zusatzes x die gelöste Menge des zweiten Salzes einzusetzen.

Bezeichnen m_0 und m' die Löslichkeit von jedem Salz in reinem Wasser, a_0 und a_0', die diesen Mengen und a die der Menge $(m + m')$ entsprechende Dissociation, dann wird die mit m resp. m' bezeichnete Löslichkeit von jedem Salz bei Gegenwart des andern durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$$m = -\frac{m'}{2} + \sqrt{\frac{m_0^2 a_0^2}{a^2} + \frac{m'^2}{4}} \quad (1) \text{ und}$$

$$m' = -\frac{m}{2} + \sqrt{\frac{m_0'^2 a_0'^2}{a^2} + \frac{m^2}{4}} \quad (2)$$

Diese Gleichungen enthalten allerdings auf der rechten Seite die unbekannten Grössen m' resp. m. Doch lassen sie sich durch eine Annäherungsrechnung lösen, indem man z. B. in Gleichung (1) einen geschätzten Wert von m' zuerst einsetzt, und so m berechnet, dann wird dieser Wert von m in Gleichung (2) eingesetzt, wodurch man einen noch viel genaueren Wert von m' erhält, welcher wieder zur Berechnung eines genaueren Wertes von m dienen kann u. s. w. Bei meinen Versuchen genügten zwei Rechnungen nach jeder Formel.

Die Ergebnisse der Versuche sind in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle VII. *TlCl* und *TlSCN* (25°).

	Löslichkeit in reinem Wasser	Löslichkeit in gesätt. Lösung des anderen Salzes	Dieselbe berechnet
TlCl	0·0161	0·0119	0·0119
TlCNS	0·0149	0·0107	0·0103
Summa	0·0310	0·0226	0·0222

Die Übereinstimmung mit der Theorie ist eine ziemlich gute. Die Löslichkeit des Thalliumchlorürs ist um 26 Prozent, die des Rhodanürs um 28 Prozent vermindert, also bei beiden nahezu gleichviel, weil die

Salze in reinem Wasser nahezu gleich löslich sind. Wären sie es genau gewesen, dann wäre eine genau gleiche Verminderung eingetreten und man kann den Satz aufstellen: Sind zwei elektrolytisch-binäre Salze für sich allein in Wasser gleich löslich, dann wird die an beiden gesättigte Lösung äquivalente Mengen von jedem enthalten.

Obgleich, wenn die Salze in reinem Wasser gleich löslich sind, das Verhältnis der Löslichkeiten auch in gemeinsamer Lösung dasselbe bleibt, so ist das, wie die Theorie lehrt, im allgemeinen nicht der Fall, sondern die Löslichkeit des mehr löslichen Salzes, im Vergleich mit der des weniger löslichen, ist grösser als man aus der relativen Löslichkeit in reinem Wasser schliessen würde. Aus dem Prinzip der Konstanz des Produkts der Mengen der Jonen folgen nämlich die zwei Gleichungen:

$$m\,a\,.\,(m+m')\,a = m_0{}^2\,a_0{}^2$$
$$m'a\,.\,(m+m')\,a = m_0{}'^2\,a_0{}'^2$$

worin wie oben m_0 und m_0' die Löslichkeiten der zwei Salze in Wasser, m und m' dieselben in gemeinsam gesättigter Lösung, und a_0, a_0' und a die entsprechenden Dissociationsgrade bedeuten. (Unter welchen Bedingungen a für die beiden Fälle gleich ist, siehe oben S. 247.)

Dividiert man die erste Gleichung durch die zweite, so bekommt man:

$$\frac{m}{m'} = \frac{m_0{}^2\,a_0{}^2}{m_0{}'^2\,a_0{}'^2}$$

Das heisst, die Löslichkeit jedes Salzes in der gemeinsamen Lösung ist dem Quadrat des dissociierten Anteils der durch reines Wasser gelösten Menge proportional. Da nun die Dissociation sich langsamer als der Gehalt ändert, so wird die Löslichkeit des löslichen Salzes verhältnismässig weniger vermindert. Dieser Schluss der Theorie lässt sich mittelst Versuchen anderer Forscher, die ich bald besprechen will, prüfen.

6. Versuche mit ternären Elektrolyten.

Bei vielen zweibasischen organischen Säuren hat Ostwald[1]) bewiesen, dass sie in der Weise dissociiert sind, dass bloss ein Wasserstoffatom abgespalten ist, dass sie also sich wie binäre Elektrolyte verhalten. Von vornherein wäre es deshalb nicht möglich zu sagen, wie Salze mit zweiwertigen Metallen oder Säuren dissociiert sein würden. Baryumchlorid und Silbersulfat z. B. könnten sich in die zwei Jonen: $\overset{+}{Ba}\overset{-}{Cl}$ und $\overset{-}{Cl}$, resp. $Ag\overset{-}{SO_4}$ und $\overset{+}{Ag}$ oder in die drei: $\overset{++}{Ba}$, $\overset{-}{Cl}$ und $\overset{-}{Cl}$, resp. $\overset{+}{Ag}$, $\overset{+}{Ag}$ und $\overset{=}{SO_4}$ spalten. Es geht allerdings aus der grossen Ge-

[1]) Diese Zeitschr. 3, 282 f.

frierpunktserniedrigung[1]) hervor, dass die Spaltung in drei Jonen hauptsächlich stattfindet; doch kann man nicht daraus schliessen, dass beträchtliche Mengen der zusammengesetzten Jonen ($\overset{+}{Ba}Cl$ und $Ag\overset{-}{S}O_4$) nicht gleichzeitig vorhanden sind. Nernst[2]) hat schon auf die Möglichkeit der Entscheidung dieser Frage durch Löslichkeitsversuche aufmerksam gemacht. Wäre nämlich zu einer gesättigten Lösung von einem Chlorid (z. B. Thalliumchlorür) Baryumchlorid zugesetzt, dann würden nur die Chlorionen einen Einfluss auf die Löslichkeit ausüben; die $\overset{+}{Ba}Cl$-Jonen würden sich vollkommen indifferent, sowie die $\overset{++}{Ba}$-Jonen selbst verhalten.

Um die Dissociation solcher Salze zu prüfen und gleichzeitig weitere Beispiele der Löslichkeitsbeeinflussung zu liefern, habe ich sowohl den erwähnten Versuch (Zusatz von $BaCl_2$ zu $TlCl$-Lösung), wie auch einen weiteren mit Zusatz von Thallosulfat ausgeführt. Ich habe dieselben äquivalenten Mengen von diesen Salzen zugesetzt wie vorher von Thallonitrat und Salzsäure. Wenn also die Salze sich ausschliesslich in drei Jonen spalten und gleich dissociiert sind, so muss die frühere Verminderung der Löslichkeit wieder eintreten. Bei den Versuchen, wo Thallosulfat zugesetzt wurde, ist die gelöste Chlormenge durch Titration mit Silbernitratlösung bestimmt worden; dagegen bei denen mit Baryumchlorid war es nötig, das Thallium zu ermitteln; dieses geschah durch Ausfüllen mit Jodkalium, Auswaschen des Niederschlags zuerst mit Jodkalium enthaltendem Wasser und nachher mit Alkohol. Wenn man mit reinem Wasser auswäscht, wird eine merkliche Menge des Thalliumjodürs gelöst, welche wieder durch Mischen des Waschwassers mit dem ersten Filtrat durch das darin enthaltene Jodkalium als eine Trübung ausgeschieden wird — noch ein Beispiel der analytischen Anwendung der Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle VIII. $TlCl$ mit $BaCl_2$ und Tl_2SO_4 (25°).

Zusatz	Löslichkeit beim Zusatz von $TlNO_3$ und HCl	Löslichkeit beim Zusatz von $BaCl_2$	Löslichkeit beim Zusatz von Tl_2SO_4
0	0·0161	0·0161	0·0161
0·0283	0·00833	0·00857[3])	0·00886
0·0560	0·00568	—	0·00624
0·1468	0·00324	0·00323[4])	—

[1]) Arrhenius, ibid. **2**, 496. [2]) ibid. **4**, 382. [3]) Zwei Versuche gaben 0·00856 und 0·00859 oder 0·2833 und 0·2842 Gemisch TlI von 100 ccm Lösung. [4]) Zwei Versuche gaben 0·00321 und 0·00325 oder 0·1064 und 0·1075 Gemisch TlI von 100 ccm Lösung.

Beim Baryumchloridzusatz findet also eine Verminderung der Löslichkeit sehr nahe gleich der durch Thallonitrat und Salzsäure verursachten statt. $\overset{+}{Ba}Cl$-Jonen sind deshalb in merklicher Menge nicht vorhanden. Beim Thalliumsulfat ist die Verminderung der Löslichkeit etwas geringer, als bei Thallonitrat und Salzsäure. Doch ist der Unterschied kaum grösser als die kleinere aus der Leitfähigkeit ermittelte Dissociation von Sulfaten erwarten liess. $Tl\overline{SO_4}$-Jonen kommen daher jedenfalls in bedeutender Menge nicht vor. Dass bei solchen Salzen mit zweiwertigen Radikalen die Dissociation namentlich nur in einer Weise stattfindet, ist also eine grosse Vereinfachung der Verhältnisse.

7. Frühere Versuche mit leicht löslichen Salzen.

Die Versuche anderer Forscher sind, mit Ausnahme der oben erwähnten von Nernst, fast ausschliesslich mit leicht löslichen Salzen, also mit konzentrierten Lösungen ausgeführt worden. Es ist bei diesen wohl nicht zu erwarten, dass die Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung streng gültig sind. Denn erstens ist es unwahrscheinlich, dass das Lösungsmittel selbst als gleich angesehen werden kann, nachdem eine beträchtliche Menge eines Salzes darin aufgelöst ist; und zweitens spielen vermutlich bei starken Lösungen besondere Wirkungen zwischen den gelösten Molekeln, wie die Bildung doppelter Molekeln, nicht selten eine wesentliche Rolle. Übrigens ist die Dissociation bei konzentrierten Lösungen vollkommen unbekannt, was schon allein eine quantitative Prüfung unmöglich macht. Doch scheint es mir von Interesse zu untersuchen, inwiefern die Sätze der Beeinflussung, wenigstens dem Sinne nach, ihre Gültigkeit beibehalten.

Die gleichzeitige Löslichkeit von zwei Salzen ist schon der Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, nämlich von Kopp,[1]) Karsten,[2]) Pfaff,[3]) Diacon,[4]) Mülder,[5]) von Hauer,[6]) Rüdorff,[7]) Page und Keightley,[8]) Droeze,[9]) Soret,[10]) Schönach,[11]) Precht und Wittgen,[12]) Ditte,[13]) Le Chatelier,[14]) Engel[15]) und Etard.[16])

---

[1]) Ann. Chem. **34**, 260. 1840. [2]) Sitzungsber. Akad. Berlin 1840, S. 95. [3]) Ann. Chem. **99**, 224. [4]) Jsb. Chem. 1866, S. 61. [5]) Bydragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. — Jsb. Chem. 1866, S. 65. [6]) Journ. prakt. Chem. **98**, 137; **103**, 114. [7]) Pogg. Ann. **148**, 456, 555. 1873. [8]) Journ. Chem. Soc. (2) **10**, 566. [9]) Ber. **10**, 330. [10]) Compt. rend. **91**, 289. [11]) Jsb. Chem. 1880, S. 75. [12]) Ber. **14**, 1667. [13]) Ann. chim. (5) **22**, 551. [14]) Compt. rend. **98**, 815. [15]) Ann. chim. phys. (6) **13**, 132, 344, 370; **17**, 338. [16]) Compt. rend. **109**, 740; **110**, 186.

Es ist natürlich unmöglich, die Ergebnisse aller dieser Erforschungen hier anzuführen. Ich begnüge mich deshalb mit einer Zusammenstellung sämtlicher Resultate von Kopp, Karsten und Rüdorff. Bei diesen Versuchen wurde immer ein Überschuss beider Salze angewandt und die Resultate sind in Gramm des Salzes pro 100 Gramm Wasser ausgedrückt. Ich habe sie aber so umgerechnet, dass sie die Anzahl Äquivalente in einem Kilogramm Wasser angeben. Versuche 1—10 der folgenden Tabelle sind von Kopp, 11—14 von Karsten und 15—23 von Rüdorff angestellt. Unter „Berechnete Löslichkeit" in der fünften Spalte ist die Löslichkeit gegeben, welche jedem Salze bei Gegenwart des anderen zukommen würde, wenn dieselbe der Löslichkeit in reinem Wasser proportional wäre. Z. B. bei dem ersten Versuch: $(3{\cdot}08 + 1{\cdot}25) : 3{\cdot}08 :: (2{\cdot}66 + 0{\cdot}77) : x$, woraus $x = 2{\cdot}44$.

Tabelle IX. Versuche mit leicht löslichen Salzen.

Salze	Temperatur	Löslichkeit in reinem Wasser	Löslichkeit bei Gegenwart des anderen Salzes	Berechnete Löslichkeit
1. KNO_3	20°	3·08	2·66	2·44
K_2SO_4		1·25	0·77	0·99
2. KNO_3	40°	6·32	5·87	5·21
K_2SO_4		1·60	0·66	1·32
3. KCl	16°	4·50	3·69	3·17
K_2SO_4		1·19	0·32	0·84
4. KNO_3	13°	2·37	1·86	1·99
KCl		4·40	3·82	3·69
5. KNO_3	21·5°	3·17	3·27	3·01
$Ba(NO_3)_2$		0·74	0·44	0·70
6. $NaNO_3$	20°	10·3	10·4	10·00
$Ba(NO_3)_2$		0·70	0·28	0·68
7. KCl	16·7°	4·52	3·67	3·11
$BaCl_2$		3·35	1·75	2·31
8. $NaCl$	17°	6·15	5·90	4·06
$BaCl_2$		3·37	0·39	2·23
9. KNO_3	20°	3·08	6·04	—
$Pb(NO_3)_2$		3·37	5·76	—
10. $NaNO_3$	20°	10·3	9·95	9·24
$Pb(NO_3)_2$		3·37	2·32	3·03
11. $NaCl$	18·7°	6·15	4·51	4·10
NH_4Cl		6·80	4·12	4·53
12. $NaCl$	18·7°	6·15	4·28	3·95
$NaNO_3$		10·2	6·22	6·55
13. KCl	18·7°	4·60	2·18	3·13
NH_4Cl		6·80	5·58	4·63
14. KNO_3	18·7°	3·03	Summe beider	—
$NaNO_3$		10·2	$> 13{\cdot}3$	—
15. NH_4Cl	19·5°	6·93	5·44	5·94
NH_4NO_3		25·0	21·7	21·2
16. KJ	21·5°	8·76	8·02	6·13
KCl		4·71	1·40	3·29
17. NH_4Cl	22°	7·13	5·68	4·96
KCl		4·72	2·56	3·28

	Salze	Temperatur	Löslichkeit in reinem Wasser	Löslichkeit bei Gegenwart des anderen Salzes	Berechnete Löslichkeit
18.	$NaCl$	18·8°	6·15	5·11	4·12
	KCl		4·62	2·11	3·10
19.	$NaNO_3$	16·0°	9·76	9·07	8·57
	NH_4NO_3		24·0	20·4	20·9
20.	NH_4Cl	21·5°	7·09	5·01	4·56
	$(NH_4)_2SO_4$		12·4	7·50	7·95
21.	$CuSO_4$	15·0°	2·76	2·58	—
	Na_2SO_4		1·59	2·24	—
22.	$CuCl_2$	15·0°	11·4	10·8	8·79
	$NaCl$		6·14	2·73	4·74
23.	NH_4Cl	20·0°	6·97	6·32	4·99
	$BaCl_2$		3·43	1·12	2·45

Unter diesen Versuchen sind Nr. 9, 14 und 21 offenbar gar nicht den Sätzen der Löslichkeitsbeeinflussung unterworfen. Denn statt einer Abnahme der Löslichkeit findet eine Zunahme statt. Die Vermutung ist naheliegend, dass in diesen Fällen Doppelsalze entstehen, obgleich sie in festem Zustand nicht isoliert worden sind. Am auffallendsten ist die Anomalie bei Kalium- und Bleinitrat, wo die Löslichkeit des einen, sowie des anderen Salzes auf fast das Doppelte vermehrt wird. Natrium- und Bleinitrat (Versuch 10) zeigen dagegen ein Verhalten der Theorie vollkommen entsprechend. Um weiteres Zeugnis von der Existenz einer doppelten Verbindung bei Kalium- und Bleinitrat zu liefern, haben Herr Dr. Le Blanc und ich die Gefrierpunkte der Lösungen untersucht, und es wurde in der That gefunden, dass der Zusatz einer bestimmten Menge Bleinitrat zu einer normalen Kaliumnitratlösung eine sehr viel kleinere Gefrierpunktserniedrigung hervorbrachte, als ein gleicher Zusatz zu einer normalen Natriumnitratlösung, was die teilweise Vereinigung der Kalium- und Bleinitratmolekeln andeutet. Die Zahlen sollen an einer anderen Stelle mitgeteilt werden.

Um die Bedeutung der Zahlen der letzten Spalte zu verstehen, erinnere man sich nur an die im vorletzten Kapitel abgeleitete Folgerung der Theorie, wonach die Löslichkeit des löslicheren Salzes in der gemeinsamen Lösung grösser und die des weniger löslichen kleiner ist, als der relativen Löslichkeit in reinem Wasser entspricht. Ein Vergleich der vierten und fünften Spalten zeigt, dass die Theorie auch in dieser Beziehung durch die obigen Versuche mit wenigen Ausnahmen (Versuche 11, 12, 19 und 20)[1]) bestätigt ist.

[1]) Rüdorff erhielt aber beim Versuch 11 ganz andere Zahlen, welche der Theorie ziemlich gut entsprechen; nämlich für $NaCl$ 4·09 statt 4·51 und für NH_4Cl 4·28 statt 4·12. Dieses Beispiel zeigt, wie unzuverlässig viele der vorliegenden Versuche sind.

Versuche 5, 6, 8 und 10 haben Kopp veranlasst, den Satz aufzustellen, dass bei zwei Salzen mit gleicher Säure das Salz mit stärkerer Basis seine eigentümliche Löslichkeit beibehält, gerade als ob das andere Salz gar nicht zugegen wäre. Dieses scheint auf den ersten Blick ein Widerspruch mit der Theorie zu sein, doch bildet es einen speziellen Fall derselben. Der Unterschied in der Löslichkeit beider Salze ist nämlich so gross, dass der Einfluss des weniger löslichen auf die Löslichkeit des anderen innerhalb des Versuchsfehlers[1]) fällt.

Bei Versuchen 5, 6 und 10 kann man durch Vergleich mit den Zahlen der fünften Spalte leicht ersehen, dass dieses wirklich der Fall ist, denn die Löslichkeit, die die Theorie verlangt, ist bei dem löslicheren Salze immer grösser, und zwar wenn der Unterschied der Löslichkeiten gross ist, bedeutend grösser, als die Werte der fünften Spalte, welche den Löslichkeiten in reinem Wasser proportional sind. Bei dem 7. Versuche, wo der Unterschied der Löslichkeit viel kleiner ist, stimmt der Satz von Kopp nicht mehr.[2]) Nur bei Versuch 8 scheint die Verminderung der Löslichkeit des ersten Salzes etwas geringer und die des zweiten grösser, als die Theorie verlangt. Diese experimentellen Resultate sind also meistenteils in gutem Einklang mit der Theorie.

Ohne weitere Zahlen anzuführen, will ich nur noch einige Versuche von Engel[3]) erwähnen. Er untersuchte den Einfluss von Salzsäure auf die Löslichkeit einer grossen Anzahl Chloride und fand, dass eine grosse Verminderung der Löslichkeit bei den meisten, nämlich bei Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium, Baryum-, Aluminium-, Chrom-, Ferro-, Stamia-, Cupri-, Kobalt- und Bleichloriden,[4]) hervorgebracht wurde.

Bei Kupferchlorür und Quecksilberchlorid dagegen wurde die Löslichkeit erhöht, was unzweifelhaft auf der Bildung eines Doppelsalzes beruht.

Angesichts der zahlreichen in diesem Kapitel besprochenen Versuche dürfen wir wohl mit Sicherheit sagen, dass die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung auch bei konzentrierten Lösungen, obwohl wahrscheinlich nicht quantitativ genau, jedoch annähernd richtig ist. Die ziemlich häufigen scheinbaren Ausnahmen von derselben, wie zum Beispiel

[1]) Dieser betrug bei Kopps Versuchen mehrere Prozente.

[2]) Er glaubte deshalb, dass ein Doppelsalz hier entsteht.

[3]) Ann. chim. phys. (5) **13**, 370; **17**, 338.

[4]) Die vier letzteren zeigten allerdings bei Anwendung konzentrierter Salzsäure eine Zunahme oder verminderte Abnahme der Löslichkeit.

ein Niederschlag durch einen Überschuss des Reagenzes aufgelöst wird, sind alle auf die Bildung eines Doppelsalzes zwischen beiden zurückzuführen. Diese Doppelsalze sind in vielen Fällen schon bekannt: wenn nicht, dürfte die Anomalie in den Löslichkeitsverhältnissen als Leitfaden bei der Entdeckung neuer dienen.

III. Bedeutung der Resultate für die Kenntnis der Dissociation.

Wir haben oben (II, 6) gesehen, dass Löslichkeitsbestimmungen im stande sind, Licht auf die Dissociation der betreffenden Stoffe zu werfen. Es lassen sich in dieser Beziehung aus den oben gegebenen Versuchen noch interessante Schlüsse ziehen, welche wir jetzt betrachten wollen.

Wir hatten anfangs als Ausdrücke der zwei Hauptsätze der Löslichkeitsbeeinflussung die Gleichungen: $ma(ma + xa_1) = m_0^2 a_0^2$, oder wenn $a = a_1$ ist, d. h. wenn die zwei Salze gleiche Dissociationskonstanten haben:

$$m(m + x)a^2 = m_0^2 a_0^2, \text{ und zweitens:}$$
$$m(1 - a) = m_0(1 - a_0).$$

Wenn man diese Gleichungen unter Eliminierung von a_0 verbindet, so folgt nach Vereinfachung:

$$a = \frac{m_0 - m}{x}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{x}{m}}\right);$$

a ist die Dissociation jedes Salzes bei Gegenwart des anderen, und ist gleich der Dissociation, welche jedem zukommen würde, wenn es allein in Wasser zur Konzentration $(m + x)$ aufgelöst wäre. Mittelst dieser Gleichung kann man offenbar aus den experimentellen Resultaten den Wert der Dissociation berechnen. Zu diesem Zweck habe ich die oben tabellierten Versuche mit Thalliumchlorür und Thallonitrat (Tab. VI) benutzt, und ich gebe die Resultate der Berechnung in der folgenden Tafel neben den aus der Leitfähigkeit ermittelten Werten:

Tabelle X. Dissociation von $TlNO_3$ und HCl.

Konzentration	Dissociation aus Versuchen mit $TlCl$ und $TlNO_3$	Dissociation aus der Leitfähigkeit von $TlNO_3$	Dissociation aus der Leitfähigkeit von HCl
0·0161	0·925	0·906	0·979
0·0366	0·854	0·867	0·969
0·0617	0·795	0·829	0·953
0·1000	0·730[1])	0·792	0·935
0·1501	0·673	0·753	0·926

[1]) Graphisch interpoliert.

Ein Vergleich der zweiten und dritten Spalte zeigt, dass, so lange die Verdünnung sehr gross bleibt, die aus der Leitfähigkeit ermittelte Dissociation mit der aus den Löslichkeitsversuchen berechneten ziemlich gut übereinstimmt. Bei grösserer Konzentration aber ist die erstere bedeutend grösser und zwar um so grösser, je konzentrierter die Lösung. Wie vorher bemerkt, ist es viel wahrscheinlicher, dass die neuen Werte die richtigen sind. Sie haben in einer Beziehung grosses Interesse. Es ist nämlich bisher der einzige schwache Punkt der elektrolytischen Dissociationstheorie gewesen, dass bei Salzen, starken Säuren und Basen das allgemeine Dissociationsgesetz nicht zu stimmen schien, und die Frage taucht jetzt auf, ob dieses nicht der Fall sei, wenn man die Dissociationskonstante mit den mittelst der Löslichkeit gefundenen Werten berechnet. Für den Fall, dass ein Körper sich in zwei Dissociationsprodukte spaltet, muss nach dem Massenwirkungsgesetz die Beziehung gelten: $(1-a)n = k a^2 n^2$ oder $\frac{1-a}{a^2 n} = k$, wo a die Dissociation, n den Normalgehalt und k die Dissociationskonstante bedeutet. Ich gebe die Werte dieser Konstanten in der folgenden Tabelle wieder. Diejenigen in der zweiten Spalte entsprechen den Werten der Dissociation der zweiten Spalte der letzten Tabelle und die in der dritten denen der dritten Spalte derselben.

Tabelle XI. Dissociationskonstante von $TlNO_3$.

Konzentration	Konstante aus Löslichkeitsversuchen	Konstante aus der Leitfähigkeit
0·0161	5·45[1])	7·11
0·0366	5·45	4·84
0·0617	5·21	4·03
0·100	5·07	3·32
0·150	4·81	2·90

Wie ein Vergleich zeigt, sind die Werte der zweiten Spalte, wenn auch nicht vollständig, doch sehr viel näher, konstant, als die der dritten. Die Abweichungen der zweiten Spalte scheinen kaum grösser, als durch Versuchsfehler bedingt werden konnten; denn ein kleiner Fehler in der Dissociation, da sie gross ist, wird in den Konstanten $\left(\frac{1-a}{a^2 n}\right)$ sehr multizipliert. Ist zum Beispiel, wie im zweiten Falle, der Stoff 85 Pro-

[1]) Dieser Wert stimmt mit dem folgenden natürlich vollkommen, da die entsprechende Dissociation a_0 (= 925) durch Einsetzen des Wertes $a = 854$ (siehe Tab. X) in die Gleichung $m_0 (1 - a_0) = m (1 - a)$ berechnet war.

zent dissociiert, so bedingt ein Fehler von einem Prozent in der Dissociation einen von etwa acht Prozent in der Konstanten. Dass die Abweichungen ihre Ursache ausschliesslich in Versuchsfehlern haben, lässt sich allerdings nicht sagen. Es geht aber aus diesen Versuchen das wichtige Resultat hervor, dass das Dissociationsgesetz bei diesen Salzen und, wie zu erwarten steht, bei allen wie bei organischen Säuren in verdünnter Lösung jedenfalls annähernd richtig ist.

Noch viel merkwürdiger ist der Unterschied zwischen der Dissociation bei Salzsäure, wenn man sie einerseits aus den Löslichkeitsversuchen und anderseits aus der Leitfähigkeit berechnet. Ein Vergleich der zweiten und vierten Spalte der Tabelle X zeigt dieses, denn wir haben oben (Tabelle VI) gesehen, dass Salzsäure und Thalliumnitrat einen sehr nahe gleichen Einfluss auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür ausüben; sie sind also nahezu gleichviel dissociiert, und die Werte der zweiten Spalte gelten auch mit grosser Annäherung für Salzsäure. Der Unterschied ist bei konzentrierterer Lösung sehr gross; bei 0·15 normal z. B. beträgt er schon 25 Prozent.

Es ist schon oben wiederholt betont worden, dass die Ursache dieser Unterschiede fast unzweifelhaft in der Ungenauigkeit der Annahme liegt, wonach die Dissociation dem Verhältnis molekularer Leitfähigkeit bei der fraglichen Dissociation zu der bei sehr grosser Verdünnung gleich sein soll. Warum aber diese Annahme bei den Salzen und starken Säuren ungültig, bei den organischen Säuren dagegen, wie die Versuche von Ostwald in sehr weitgehender Weise bewiesen haben, gültig ist, ist keineswegs klar.

Die anorganischen Körper sind allerdings im allgemeinen bedeutend mehr dissociiert, als die organischen Säuren; allein bei den weniger dissociierten Salzen, wie man sich mittelst Kohlrausch's Messungen überzeugen kann, stimmt das Dissociationsgesetz auch nicht. Kupfersulfat z. B. giebt bei dem Normalgehalt 0·006 (wo es nach der Leitfähigkeit 68 Prozent dissociiert ist) die Dissociationskonstante 116; bei dem Gehalt 0·05 (44 Prozent) aber hat diese Konstante nur den Wert 58. Hypothesen über den Grund dieser eigentümlichen Erscheinung zu erörtern, hat vorläufig keinen Zweck.

Ein Vergleich der Versuche bei 25° (mit $TlCl$ und $TlNO_3$) mit denen bei 68° (mit $TlBr$ und $TlNO_3$) gestattet noch einen weiteren Schluss, nämlich betreffs der Änderung der Dissociation mit der Temperatur. In der folgenden Tabelle sind die Werte der Dissociation, wie sie aus beiden Versuchsreihen für gleiche Konzentration abgeleitet

sind, nebeneinander gestellt. Die Werte der zweiten Spalte sind unmittelbar aus Tabelle III nach der Formel:

$$a = \frac{m_0 - m}{x}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{x}{m}}\right)$$ [1])

berechnet. Diejenigen der dritten sind durch graphische Interpolation aus der zweiten Spalte von Tabelle X ermittelt.

Tabelle XII. Dissociation von $TlNO_3$ bei 25° und 68°.

Konzentration	Dissociation bei 68.5°	Dissociation bei 25°
0·0204	0·910	0·906
0·0323	0·856	0·867
0·0970	0·687	0·735

Obgleich der Temperaturunterschied zwischen den zwei Versuchsreihen 43·5° betrug, ist doch die Verschiedenheit in der Dissociation gering; sie ist aber jedenfalls bei der stärksten Lösung mit Sicherheit zu erkennen. Die Dissociation von Thallonitrat geht also mit steigender Temperatur etwas, aber nur wenig zurück. Die Arrheniusschen[2]) Bestimmungen der Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur gaben bei allen untersuchten anorganischen Salzen dasselbe Ergebnis.

IV. Substanzen mit lauter verschiedenen Jonen.

Wir haben bisher unsere Aufmerksamkeit auf den Fall beschränkt, wo die zwei Körper ein gleiches Jon besitzen. Jetzt wollen wir dagegen die Beeinflussung der Löslichkeit bei Salzen mit ungleichartigen Jonen betrachten. Ein Beispiel wäre der Einfluss von Kaliumnitrat auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür. Auch bei einer solchen Kombination müssen die beiden Hauptsätze ihre Gültigkeit beibehalten, d. h. die undissociierte Menge des Salzes, an welchem die Lösung gesättigt ist und das Produkt seiner Jonen müssen, auch wenn ein zweites Salz zugesetzt wird, unverändert bleiben. Da nun die zugesetzten Jonen von verschiedener Natur als die des ersten Salzes sind, so bleibt nicht nur das Produkt der Jonen, sondern auch die Menge von jedem konstant.[3]) Bei dem oben erwähnten Beispiel muss also sowohl die Menge

[1]) Siehe oben S. 259.

[2]) Diese Zeitschr. 4, 99.

[3]) Dieses gilt allerdings genau nur dann, wenn die beiden Salze, welche durch Wechselwirkung entstehen können, gleich dissociiert sind.

nicht dissociierten Thalliumchlorürs wie die Menge der Thallium- und ebenfalls die der Chlorionen dieselbe bleiben, auch nach dem Zusatze des Kaliumnitrats. Trotzdem nimmt die scheinbare Löslichkeit des Thalliumchlorürs zu, und zwar dadurch, dass eine gewisse Menge undissociierten Chlorkaliums und Thallonitrats entsteht.

Berechnen wir nun die Zunahme der Löslichkeit. Haben die verschiedenen Salze, die in Betracht kommen, nicht dieselbe Dissociationskonstante, sind sie also bei gleicher Konzentration verschieden dissociiert, dann ist das Gleichgewicht ein sehr kompliziertes. Wir beschränken uns daher auf den Fall, wo sie gleiche Dissociationskonstanten haben, was bekanntlich annähernd für alle elektrolytisch-binären Salze gilt. Dann sind die Mengen der beiden durch Wechselwirkung entstandenen Salze (KCl und $TlNO_3$) gleich; und ferner, da die Anzahl Tl- und Cl-Jonen unverändert bleibt, stellt diese Menge (undissociiertes KCl oder $TlNO_3$) die Zunahme der Löslichkeit dar. Drücken wir nun mit Buchstaben die molekulare Menge der verschiedenen Jonen und undissociierten Körper aus und zwar sei die Menge $\overset{+}{Tl} = a$, $\overset{-}{Cl} = b$, $\overset{+}{K} = c$, $\overset{-}{NO_3} = d$, $KNO_3 = E$ und $KCl = f$. Dann müssen nach dem Massenwirkungsgesetz die zwei Gleichungen gelten:

$$f = kbc; \text{ und } E = kcd.$$

Deshalb ist

$$f = \frac{bE}{d} = b\frac{E}{E+d}\cdot\frac{E+d}{d}.$$

f ist aber die entstandene Menge Kaliumchlorid, also der Zunahme der Löslichkeit gleich. Schreiben wir dafür z. b ist weiter die Menge Cl-Jonen, welche dem Produkt ($m_0 a_0'$) der Löslichkeit des Thalliumchlorürs in reinem Wasser und seines Dissociationsgrades gleich ist. $\frac{d}{E+d}$ ist endlich der Dissociationsgrad (a') des Kaliumnitrats, welcher aber, wie zu bemerken ist, nicht der zugesetzten Menge x, sondern der Menge $(x - z) = (E + d)$ entspricht.

Die obige Formel nimmt durch diese Substitutionen die Gestalt an:

$$z = m_0 a_0 \frac{1 - a'}{a'}.$$

In der folgenden Tabelle sind die mit Thalliumchlorür und Kaliumnitrat experimentell erhaltenen Werte neben die so berechneten gestellt. Als Werte der Dissociation sind die aus der Löslichkeit ermittelten, in Tabelle X gegebenen zur Rechnung angewandt worden.

Tabelle XIII. $TlCl$ mit KNO_3, $NaC_2H_3O_2$ und $CdSO_4$ (25°).

Zusatz	Löslichkeit berechnet	Löslichkeit beim Zusatz von KNO_3	Löslichkeit beim Zusatz von $NaC_2H_3O_2$	Löslichkeit beim Zusatz von $CdSO_4$
0	—	0·0161	0·0161	0·0161
0·0150	0·0171	0·0170	0·0168	—
0·0300	0·0181	0·0179	0·0172	0·0206
0·0787	0·0206	0·0192	0·0185	0·0254
0·1574	0·0235	0·0212	0·0196	0·0309

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten ist bei den zwei ersten verdünnten Lösungen eine ganz befriedigende. Bei den konzentrierten Lösungen dagegen sind die Abweichungen ziemlich beträchtlich. Was die Ursache derselben ist, lässt sich zur Zeit nicht sagen, vielleicht liegt sie in der Ungenauigkeit der Dissociationswerte oder vielmehr in der Unrichtigkeit der Annahme, dass alle die Salze gleiche Dissociationskonstanten haben. Bis die Dissociation der verschiedenen Körper mit grösserer Genauigkeit bekannt ist, darf man überhaupt bei solchen Versuchen eine nähere Übereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache nicht erwarten.

Um zu zeigen, dass es nicht auf die spezifische Natur des zugesetzten Salzes, sondern nur auf die Dissociation ankommt, habe ich ein anderes binäres, jedoch ganz verschiedenes Salz, nämlich Natriumacetat zu Thalliumchlorür zugesetzt. Die Resultate sind in der vierten Spalte der letzten Tabelle gegeben. Die Zunahme der Löslichkeit ist nicht sehr verschieden von der bei Kaliumnitrat gefundenen.

Anderseits habe ich ein Salz von möglichst verschiedener Dissociation, Kadmiumsulfat, ausgewählt, und die hierbei erhaltenen Zahlen finden sich in letzter Spalte der obigen Tabelle wieder. In diesem Fall war, wie erwartet, die Zunahme der Löslichkeit sehr gross. Dieses kommt davon her, dass die zwei durch Wechselwirkung entstandenen Salze ($CdCl_2$ und Tl_2SO_4), besonders das erstere, verhältnismässig wenig dissociiert sind.[1]) Deswegen entspricht denselben Mengen Jonen eine grössere Menge nicht dissociierten Salzes, was eine grössere Zunahme der Löslichkeit mit sich bringt.

Ich habe nur noch die folgenden Versuche mitzuteilen, welche einen Beweis für die Richtigkeit der gegebenen Erklärung der Zunahme der Löslichkeit liefern. Was diese Erklärung besonders kennzeichnet, ist, dass die Zunahme der Löslichkeit nur von der entstandenen Menge

[1]) Dass Kadmiumhaloidsalze in Lösung wenig dissociiert sind, geht aus den Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen hervor. Vergleiche Arrhenius, diese Zeitschr. 1, 636. Die Sulfate sind auch im allgemeinen bedeutend weniger dissociiert als die Nitrate.

nicht dissociierten Salzes herrührt, während die Menge Jonen wenig verändert wird.

Da nun die elektrische Leitfähigkeit nur von den Jonen abhängt, muss die der Lösung, welche beide Salze (z. B. $TlCl$ und $CdSO_4$) enthält, nahezu der Summa der Leitfähigkeit der in reinem Wasser gesättigten Lösung des einen Salzes ($TlCl$) und der Leitfähigkeit, welche die zugesetzte Menge des anderen Salzes ($CdSO_4$) in Wasser allein besitzt, gleich sein. Die folgende Tabelle erweist, dass dieses zutrifft: im ersten Fall, trotzdem die gelöste Menge Thalliumchlorür um 28 Prozent zunahm, blieb die Leitfähigkeit wesentlich unverändert; im zweiten Falle, wo die gelöste Menge um 58 Prozent zunahm, fand nur eine sehr kleine Zunahme der Leitfähigkeit von etwa $2^1/_2$ Prozent statt.

Tabelle XIV. Leitfähigkeit von $TlCl$- und $CdSO_4$-Lösungen (25°).

Zugesetztes $CdSO_4$	Gelöstes $TlCl$	Leitfähigkeit der gesättigten Lösung $TlCl$ (0.0161 normal)	Leitfähigkeit $CdSO_4$ in Wasser allein	Summa beider	Leitfähigkeit $TlCl$ und $CdSO_4$ zusammen
0·0300	0·0206	2·042	1·801	3·843	3·853
0·0787	0·0254	2·042	3·766	5·808	5·950

Nach den vorhergehenden Betrachtungen könnte man den Einfluss jedes Salzes auf die Löslichkeit jedes anderen vorausberechnen, wenn man nur die Dissociationskonstanten derselben und diejenigen der durch Wechselwirkung entstehenden Salze kennte. Nach der Theorie tritt offenbar die grösste Zunahme der Löslichkeit ein, wenn der zugesetzte Körper sehr viel und der durch Wechselwirkung entstehende Körper sehr wenig dissociiert sind. Dadurch erklärt sich die allgemeine leichte Löslichkeit der in Wasser wenig löslichen Salze der organischen Säuren in Salz- und Salpetersäure. Die entstandene organische Säure ist wenig, oft nur einige Prozent dissociiert; die zugesetzte dagegen fast ganz. Alle die wenig löslichen Silbersalze, welche sich in Salpetersäure leicht auflösen, wie das Phosphat, Borat, Arseniat, Acetat u. s. w. sind Salze schwacher, d. h. wenig dissociierter Säuren. Die Silbersalze der starken Säuren dagegen, z. B. das Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, Ferro-, Ferricyanid, Jodat, lösen sich alle kaum besser in Salpetersäure als in Wasser.

V. Schluss.

Am Ende dieser Abhandlung ist es wünschenswert, die wichtigsten Resultate kurz zusammenzufassen.

Erstens wurde es durch Versuche mit elf verschiedenen Körperpaaren bewiesen, dass die Theorie der Löslichkeitserscheinungen bei zwei Substanzen mit einem gemeinschaftlichen Bestandteil Ergebnisse in ziemlich guter Übereinstimmung mit den thatsächlich gefundenen voraus zu berechnen gestattet.

Diese Theorie, welche Nernst zuerst abgeleitet hat, ist nur eine einfache Anwendung der Gesetze der Massenwirkung auf den besonderen Fall einer gesättigten Lösung unter Berücksichtigung der durch die Dissociationstheorie festgestellten Thatsache der teilweisen Dissociation von Elektrolyten. Die Bestätigung derselben hat daher ein dreifaches Interesse: erstens als Erklärung der Löslichkeitserscheinungen selbst; zweitens als eine weitere Errungenschaft der elektrolytischen Dissociationstheorie und drittens, als ein neues Beispiel der allgemeinen Anwendbarkeit der Prinzipien der chemischen Mechanik. Die meisten Versuche waren mit binären Elektrolyten ausgeführt; es wurde jedoch gezeigt, dass ternäre Elektrolyten ($BaCl_2$ und Tl_2SO_4) sich gleichfalls der Theorie entsprechend verhalten. Eine Kritik der Resultate anderer Forscher mit leicht löslichen Salzen führte zu dem Schluss, dass auch bei diesen die Sätze der Beeinflussung der Löslichkeit jedenfalls in mehr oder weniger grosser Annäherung richtig sind.

Zweitens wurde gezeigt, wie der Dissociationsgrad der angewandten Körper umgekehrt aus den Löslichkeitsversuchen berechnet werden konnte. Als Resultat folgte dann, dass die so berechnete Dissociation kleiner und zwar bei konzentrierteren Lösungen bedeutend kleiner als die aus der Leitfähigkeit berechnete ist. Besonders bei Salzsäure war der Unterschied sehr gross. Rechnet man nun mit diesen Werten der Dissociation die Dissociationskonstante bei verschiedenen Konzentrationen aus, so findet man Zahlen, welche in der That nahezu gleich sind. Die Werte der Dissociation aus der Leitfähigkeit berechnet geben aber keine Konstante. Diese Bestätigung des Dissociationsgesetzes bei Salzen halte ich für eins der wichtigsten Resultate dieser Arbeit. Dadurch wird die Bestimmung der Dissociation aus Löslichkeitsversuchen die zuverlässigste Methode, die wir gegenwärtig besitzen.

Drittens wurde der Fall im Lichte der Dissociationstheorie betrachtet, wo die zwei Körper kein gemeinschaftliches Jon besitzen, und es ergab sich, dass hier eine Zunahme der Löslichkeit stattfinden muss, eine Zunahme, welche sich leicht berechnen lässt, wenn die Dissociationskonstanten bekannt sind. Einige angestellte Versuche erwiesen eine annähernde Übereinstimmung mit der Theorie.

Es braucht endlich kaum erwähnt zu werden, dass durch diese

Arbeit nur die ersten Schritte auf einem Wege gemacht sind, welchen man weiter verfolgen muss. Eine ausgedehntere Bestätigung der Theorie ist besonders bei den Salzen mit lauter verschiedenen Jonen wünschenswert. Auch um genauere Kenntnis der Dissociation der verschiedenen Substanzen zu gewinnen, werden vermutlich Löslichkeitsbestimmungen von grossem Wert sein. Ausserdem liessen sich manche einzelne Fragen dadurch entscheiden, wie z. B. die viel diskutierte, was die Jonen des Kadmiumjodids sind.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. August 1890.

Beiträge zu der von Gibbs entworfenen Theorie der Zustandsänderungen eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systems.

Von

Eduard Riecke.[1])

Die Untersuchungen, welche von den Herren van't Hoff und Reicher, Roozeboom, Meyerhoffer und Stortenbeker im Laufe der letzten Jahre veröffentlicht worden sind, haben auf einem früher kaum betretenen Gebiete ein reiches Material von experimentellen Thatsachen zu Tage gefördert. Dabei haben sich die allgemeinen Sätze, welche von Willard Gibbs über Gleichgewichtszustände eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systemes aufgestellt worden sind, als ein wichtiger Leitfaden für die Untersuchung und als ein wertvolles Hilfsmittel für die Darstellung der beobachteten Erscheinungen erwiesen. Mit Bezug hierauf dürften die folgenden Betrachtungen, welche, auf dem von Gibbs gelegten Fundamente ruhend, eine weitere Ausführung seiner Sätze besonders nach der geometrischen Seite enthalten, nicht ohne Interesse sein. Des leichteren Verständnisses halber mussten auch die Grundgleichungen der Gibbsschen Theorie reproduziert werden; dabei habe ich eine Darstellung befolgt, welche von der von Gibbs selbst gegebenen in einigen Punkten abweicht.

I. Erinnerung an die Fundamentalgleichungen von Gibbs.

Wir betrachten eine Substanz, welche aus mehreren chemischen Komponenten zusammengesetzt, welche aber in physikalischer wie in chemischer Hinsicht in ihrer ganzen Ausdehnung homogen ist. Wir bezeichnen durch ε die Energie, durch η die Entropie, durch v das Volumen, durch m_1, m_2, m_3 ... die Massen der einzelnen chemischen Komponenten; dann wird eine Vergrösserung der Entropie, des Volumens, der Massen m_1, m_2 ... nach einem beliebigen Verhältnis eine

[1]) Aus den Göttinger Nachrichten 1890, 223, mitgeteilt vom Verfasser.

Vergrösserung von ε nach demselben Verhältnis zur Folge haben, d. h. es wird ε eine homogene lineare Funktion von η, v, m_1, $m_2 \ldots$ sein, welche der Gleichung genügt

$$\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}\eta + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}v + \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_1}m_1 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_2}m_2 + \ldots$$

Bezeichnen wir durch μ_1, $\mu_2 \ldots$ die partiellen Differentialquotienten von ε nach m_1, $m_2 \ldots$, so ist andererseits der Zuwachs der Energie gegeben durch

1. $$d\varepsilon = Td\eta - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots$$

Die Verbindung beider Gleichungen giebt:

$$\varepsilon = T\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots$$

und

2. $$0 = \eta dT - vdp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \ldots$$

Ist entsprechend Gleichung 1 die Energie gegeben als Funktion von η, v, m_1, $m_2 \ldots$, so ist:

$$T = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta},\ p = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial v},\ \mu_1 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_1},\ \mu_2 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_2} \ldots$$

Ist in Gleichung 2 p gegeben als Funktion von T, μ_1, $\mu_2 \ldots$, so ist

$$\frac{\eta}{v} = \frac{\partial p}{\partial T},\ \frac{m_1}{v} = \frac{\partial p}{\partial \mu_1},\ \frac{m_2}{v} = \frac{\partial p}{\partial \mu_2},\ \ldots$$

Gleichungen von der Form $f(\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2 \ldots) = 0$ und von der Form $f(p, T, \mu_1, \mu_2 \ldots) = 0$ können demnach benützt werden, um die in der Gleichung selbst nicht auftretenden Zustandsgrössen, beziehungsweise ihre Verhältnisse, zu bestimmen. Gibbs nennt sie Fundamentalgleichungen.

Führen wir an Stelle der gesamten Energie die freie Energie $\varepsilon - T\eta$ ein, welche durch ψ bezeichnet werden möge, so ergiebt sich

$$d\psi = -\eta dT - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots$$

Es besitzt demnach auch eine Gleichung zwischen ψ, T, v, m_1, $m_2 \ldots$ den Charakter einer Fundamentalgleichung.

Dasselbe gilt endlich von den Gleichungen, welche man erhält, wenn man in der Gleichung 1 an Stelle von ε die Funktionen $\chi = \varepsilon + pv$ oder $\zeta = \varepsilon - T\eta + pv$ einführt, deren letztere identisch ist mit Duhems thermodynamischem Potential bei konstantem Druck.

II. Gleichgewicht eines Systems von Körpern.

Gegeben sei ein System von Körpern, welche in verschiedener Weise aus einer bestimmten Zahl von chemischen Komponenten zu-

sammengesetzt sind und welche gleichzeitig in verschiedenen Aggregatzuständen sich befinden. Ein solches System kann demnach enthalten: einen Teil, in welchem die verschiedenen gasförmigen Körper gleichmässig miteinander gemischt sind, verschiedene flüssige Teile, entsprechend der Existenz von flüssigen Körpern oder Lösungen, welche miteinander nicht mischbar sind, verschiedene feste Teile, entsprechend den in festem Aggregatzustand vorhandenen Körpern.

Jeden solchen physikalisch und chemisch homogenen Teil des Systems bezeichnen wir nach Gibbs als eine Phase desselben.

Gleichgewicht kann in einem System von der Art des betrachteten nur dann vorhanden sein, wenn Temperatur und Druck überall dieselben sind. Die Gesamtenergie des Systems, welche gleich der Summe der Energien der einzelnen Phasen ist, bezeichnen wir durch ε, die Gesamtentropie, gleich der Summe der Entropien der einzelnen Phasen, durch η, das Gesamtvolumen durch v. Bleiben die Massenverhältnisse der einzelnen Phasen ungeändert, und wird die Energie in umkehrbarer Weise durch eine Vermehrung der Entropie und des Volumens geändert, so ist

$$\delta\varepsilon = T d\eta - p dv.$$

Allgemein haben wir die Energie ε aufzufassen als eine Funktion der Entropie η, des Volumens v und der Massen der chemischen Komponenten, welche in den einzelnen Phasen vorhanden sind. Bezeichnen wir die in der ersten Phase vorhandenen Massen durch m_1', m_2', m_3', ..., die in der zweiten vorhandenen durch m_1'', m_2'', m_3'' ... u. s. w., so ergiebt sich:

$$\begin{aligned} D\varepsilon = T d\eta - p dv &+ \mu_1' dm_1' + \mu_2' dm_2' + \mu_3' dm_3' + \ldots \\ &+ \mu_1'' dm_1'' + \mu_2'' dm_2'' + \mu_3'' dm_3'' + \\ &+ \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \end{aligned}$$

Nach dem Prinzip von der Vermehrung der Entropie befindet sich unser System im neutralen Gleichgewicht, d. h. es sind alle mit den Bedingungen desselben verträglichen Variationen umkehrbar, wenn

$$D\varepsilon - T d\eta + p dv = 0.$$

Zerlegen wir die Änderung der Energie in denjenigen Teil $\delta\varepsilon$, welcher lediglich durch eine etwa zuerst vorgenommene Änderung von η und v, und denjenigen Teil $d\varepsilon$, welcher durch die nachfolgende Änderung der Massen bedingt wird, so erhalten wir, wenn das System während der ganzen Änderung im Gleichgewicht sich befand:

$$\delta\varepsilon + d\varepsilon - T d\eta + p dv = 0.$$

Wenn aber die Änderungen von η und v für sich umkehrbar sind, so ist $\delta\varepsilon - Td\eta + pdv = 0$. Es ergiebt sich daher als Bedingung für das neutrale Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} d\varepsilon = {} & \mu_1' dm_1' + \mu_2' dm_2' + \mu_3' dm_3' + \ldots \\ & + \mu_1'' dm_1'' + \mu_2'' dm_2'' + \mu_3'' dm_3'' + \ldots \\ & + \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ & = 0. \end{aligned}$$

Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so verläuft der natürliche Prozess stets so, dass

$$D\varepsilon - Td\eta + pdv < 0$$

oder

$$\Sigma\mu' dm' + \Sigma\mu'' dm'' + \Sigma\mu''' dm''' + \ldots < 0.$$

Hier beziehen sich die Summen auf die einzelnen Phasen, welche in dem System vorhanden sind; für jede Phase ist die Summe zu erstrecken über alle in derselben vertretenen chemischen Komponenten. Die Faktoren μ, mit welchen die Zuwüchse der einzelnen Massen multipliziert erscheinen, sind nichts anderes als die partiellen Differentialquotienten der Energie nach jenen Massen. Gibbs bezeichnet dieselben als die Potentiale der chemischen Komponenten.

III. Die geometrische Repräsentation der coëxistierenden Phasen.

Die Zahl der nebeneinander in dem gegebenen Systeme vorhandenen Phasen sei i, die Zahl der chemischen Komponenten k. Das System ist im Gleichgewicht, wenn

$$\Sigma\mu' dm' + \Sigma\mu'' dm'' + \Sigma\mu''' dm''' + \ldots = 0,$$

während gleichzeitig die Zuwüchse dm den Bedingungen unterworfen sind

$$\Sigma dm_1 = 0, \quad \Sigma dm_2 = 0, \quad \Sigma dm_3 = 0 \ldots$$

Es muss daher, wenn λ_1, λ_2, λ_3.. konstante Faktoren bedeuten,

$$\Sigma(\mu_1 - \lambda_1)dm_1 + \Sigma(\mu_2 - \lambda_2)dm_2 + \Sigma(\mu_3 - \lambda_3)dm_3 + \ldots = 0$$

sein. Somit besitzen im Gleichgewichtszustand die Potentiale der einzelnen chemischen Komponenten in allen Phasen des Systems je einen bestimmten konstanten Wert; ist Gleichgewicht vorhanden, so sind die Bedingungen erfüllt

$$\begin{aligned} & \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots = \mu_1^i \\ & \mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots = \mu_2^i \\ & \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ & \mu_k' = \mu_k'' = \mu_k''' = \ldots = \mu_k^i. \end{aligned}$$

Ein System von $ik - k$ Gleichungen.

Für jede einzelne Phase muss ausserdem eine Zustandsgleichung existieren, welche man in verschiedenen Formen aufstellen kann. Der

gewöhnlichen Darstellung wird es entsprechen, wenn wir den Druck ausdrücken durch eine Funktion von

$$T, \frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v}, \frac{m_3}{v}, \ldots$$

Wir erhalten dann die weiteren i Gleichungen

$$p = f'\left(T, \frac{m_1'}{v'}, \frac{m_2'}{v'}, ..\right) = f''\left(T, \frac{m_1''}{v''}, \frac{m_2''}{v''}, ..\right)$$
$$= f^i\left(T, \frac{m_1^i}{v^i}, \frac{m_2^i}{v^i}, \ldots\right)$$

Als Unbekannte sind zu betrachten

$$p, T, \frac{m_1'}{v'}, \frac{m_2'}{v'}, .. \frac{m_1''}{v''}, \frac{m_2''}{v''}, \ldots \frac{m_1^i}{v^i}, \frac{m_2^i}{v^i}, \ldots;$$

ihre Zahl ist $ik+2$. Die Bedingungen des Gleichgewichts werden durch ein bestimmtes Wertsystem der Veränderlichen befriedigt worden, wenn die Zahl dieser letzteren gleich ist der Zahl der Gleichungen, d. h. wenn

$$ik - k + i = ik + 2$$

oder

$$i = k + 2.$$

Ist die Zahl der chemischen Komponenten gleich k, so existiert ein bestimmtes System von zusammengehörigen Werten des Druckes, der Temperatur, der Dichtigkeiten $\frac{m}{v}$, bei welchem $k+2$ verschiedene Phasen im Gleichgewicht sich befinden.

Coëxistenz einer grösseren Phasenzahl ist nicht möglich, da sonst die Zahl der Gleichungen die der Unbekannten übertreffen würde. Ist die Zahl der coëxistierenden Phasen kleiner als $k+2$, so bleibt eine entsprechende Zahl von Variabeln unbestimmt.

Zu demselben Resultate gelangt man in einfacherer Weise, wenn man, wie dies im Folgenden in der Regel geschehen wird, den Druck darstellt durch eine Funktion von T, μ_1, μ_2, ... μ_k und wenn man dementsprechend die Grössen p, T, μ_1', μ_2', ... μ_1'', μ_2'', ... μ_1^i, μ_2^i, ... als unabhängige Veränderliche behandelt. Beachtet man nun, dass $\mu_1' = \mu_1'' = \ldots \mu_1^i$, $\mu_2' = \mu_2'' = \ldots = \mu_2^i$, $\ldots \mu_k' = \mu_k'' = \ldots = \mu_k^i$, so reduziert sich die Zahl der Unbekannten auf $k+2$, nämlich p, T, μ_1, μ_2, ... μ_k. Zu ihrer Bestimmung sind $k+2$ Gleichungen erforderlich; im Falle der Coëxistenz von $k+2$ Phasen sind diese gegeben durch die $k+2$ Zustandsgleichungen. Im Falle eines Gleichgewichtes zwischen

$k+1$ Phasen bleibt eine Variable, im Falle des Gleichgewichtes zwischen k Phasen bleiben zwei Variable willkürlich.

Wir nehmen an, es seien diejenigen Werte des Druckes, der Temperatur, der Potentiale μ oder der Dichtigkeiten $\frac{m}{v}$ berechnet, bei welchen $k+2$ bestimmte Phasen unseres Systems coëxistieren können. Benützen wir ein rechtwinkeliges Koordinatensystem mit den Axen p, T, so werden wir durch die gefundenen Werte von p und T einen Punkt in der Koordinatenebene bestimmen können, welcher als ein Bild für den Zustand des Systems während der Koëxistenz jener $k+2$ Phasen betrachtet werden kann. Derselbe wird im Folgenden durch A bezeichnet. Nehmen wir aus der ganzen Zahl der Phasen eine, etwa die Phase 1, weg, so sind die Bedingungen für die Koëxistenz der übrig bleibenden Phasen

$$\begin{aligned}
&\mu_1'' = \mu_1''' = .. = \mu_1^{k+2}\\
&\mu_2'' = \mu_2''' = .. = \mu_2^{k+2}\\
&\quad . \qquad . \qquad . \qquad . \qquad .\\
&\mu_k'' = \mu_k''' = .. = \mu_k^{k+2}.
\end{aligned}$$

Hierzu kommen noch die Zustandsgleichungen der Phasen

$$\begin{aligned}
p = f''(T, \mu_1'', \mu_2'' .. \mu_k'') &= f'''(T, \mu_1''', \mu_2''' .. \mu_k''')\\
= .... \qquad\qquad &= f^{k+2}(T, \mu_1^{k+2}, \mu_2^{k+2} .. \mu_k^{k+2}).
\end{aligned}$$

Bezeichnen wir die gemeinsamen Werte, welche die Potentiale der verschiedenen chemischen Komponenten in den einzelnen Phasen besitzen, durch μ_1', μ_2', .. μ_k', so reduziert sich die Zahl der Unbekannten wie früher auf $k+2$, die Zahl der Zustandsgleichungen beträgt $k+1$, sie ist um 1 kleiner als die Zahl der Variabeln. Eliminieren wir aus den Gleichungen die k Variabeln μ, so bleibt eine Gleichung zwischen p und T übrig, welche in der Koordinatenebene durch eine Kurve dargestellt wird.

In jedem Punkte dieser Kurve können die betrachteten $k+1$ Phasen nebeneinander im Gleichgewichte bestehen, in jedem Punkte sind aber ausser den Werten von Temperatur und Druck auch die Potentiale μ_1, μ_2 .. μ_k, beziehungsweise die Dichtigkeiten $\frac{m}{v}$ der Komponenten bestimmt.

Lassen wir aus der Zahl der in dem Punkte A koëxistierenden $k+2$ Phasen der Reihe nach je eine weg, so erhalten wir $k+2$ Kurven in der Koordinatenebene, welche sich in dem Punkte A durchschneiden müssen. Greift man nämlich aus

der ganzen Zahl der Kurven zwei beliebige heraus, so sind in ihrem Schnittpunkt alle Bedingungen erfüllt, durch welche wir früher den Punkt A bestimmt haben; der Punkt A ist also der Schnittpunkt von je zwei jener Kurven, d. h. der gemeinsame Schnittpunkt aller.

Wir bezeichnen im folgenden die von dem Punkte A auslaufenden $k+2$ Kurven durch c', c'', c'''... c^{k+2} und zwar verstehen wir unter einem beliebigen c^h diejenige Kurve, längs welcher die Phase h fehlt. In dem Punkte A sind die Dichten der Komponenten in den einzelnen Phasen, die Werte von $\frac{m_1'}{v'}$, $\frac{m_2'}{v'}$ .. $\frac{m_1''}{v''}$, $\frac{m_2''}{v''}$,... ferner die Dichten der Entropie in den einzelnen Phasen, die Werte von $\frac{\eta'}{v'}$, $\frac{\eta''}{v''}$, .. gegeben. Schreiten wir von dem Punkte A aus auf der Kurve c' fort um die Strecke dp', dT', so gilt für die Veränderung jeder einzelnen Phase die Gleichung 2. Wir erhalten also für die Phasen 2 bis $k+2$ die Gleichungen

$$-dp' + \frac{\eta''}{v''}dT' + \frac{m_1''}{v''}d\mu_1' + \frac{m_2''}{v''}d\mu_2' + .. + \frac{m^{k''}}{v''}d\mu_k' = 0$$

$$-dp' + \frac{\eta'''}{v'''}dT' + \frac{m_1'''}{v'''}d\mu_1' + \frac{m_2'''}{v'''}d\mu_2' + .. + \frac{m^{k'''}}{v'''}d\mu_k' = 0$$

. . . . . .

$$-dp' + \frac{\eta^{k+2}}{v^{k+2}}dT' + \frac{m_1{}^{k+2}}{v^{k+2}}d\mu_1' + \frac{m_2{}^{k+2}}{v^{k+2}}d\mu_2' + .. + \frac{m_k{}^{k+2}}{v^{k+2}}d\mu_k' = 0$$

Da die $k+1$ Phasen 2 bis $k+2$ längs c' miteinander im Gleichgewichte sind, so hat jede einzelne chemische Komponente in allen Phasen dasselbe Potential; es hat somit auch $d\mu_1'$ in all den vorhergehenden Gleichungen denselben Wert; ebenso $d\mu_2'$, $d\mu_3'$.. $d\mu_k'$. Durch Elimination dieser Differentiale ergiebt sich die Gleichung:

$$3.\quad \left(\frac{dp}{dT}\right)' = \begin{vmatrix} 1 & \frac{m_1''}{v''} & \frac{m_2''}{v''} & \cdots & \frac{m_k''}{v''} \\ 1 & \frac{m_1'''}{v'''} & \frac{m_2'''}{v'''} & \cdots & \frac{m_k'''}{v'''} \\ . & . & . & . & . \\ 1 & \frac{m_1{}^{k+2}}{v^{k+2}} & \frac{m_2{}^{k+2}}{v^{k+2}} & \cdots & \frac{m_k{}^{k+2}}{v^{k+2}} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} \frac{\eta''}{v''} & \frac{m_1''}{v''} & \frac{m_2''}{v''} & \cdots & \frac{m_k''}{v''} \\ \frac{\eta'''}{v'''} & \frac{m_1'''}{v'''} & \frac{m_2'''}{v'''} & \cdots & \frac{m_k'''}{v'''} \\ . & . & . & . & . \\ \frac{\eta^{k+2}}{v^{k+2}} & \frac{m_1{}^{k+2}}{v^{k+2}} & \frac{m_2{}^{k+2}}{v^{k+2}} & \cdots & \frac{m_k{}^{k+2}}{v^{k+2}} \end{vmatrix}$$

Diese schon von Gibbs aufgestellte Gleichung bestimmt in unserem Falle die Tangente des Winkels, welchen die Kurve c' in ihrem Ausgangspunkte A mit der Axe T einschliesst; sie giebt allgemein die Neigung der Kurve in einem beliebigen ihrer Punkte, wenn man in derselben an Stelle von $\frac{\eta}{v}$ und $\frac{m}{v}$ die jenem Punkte entsprechenden Werte setzt.

Zwischen den Richtungstangenten $\left(\frac{dp}{dT}\right)', \left(\frac{dp}{dT}\right)'', \left(\frac{dp}{dT}\right)''' \ldots \left(\frac{dp}{dT}\right)^{k+2}$, welche die $k+2$ Kurven $c', c'', c''' \ldots c^{k+2}$ in ihrem gemeinsamen Ausgangspunkte A besitzen, bestehen $k+2$ Gleichungen, welche in symbolischer Form folgendermassen geschrieben werden können:

$$4.\quad \begin{array}{l} \left(\frac{dT}{dp}\ \frac{\eta}{v}\ \frac{m_1}{v}\ \frac{m_2}{v} \ldots \frac{m_k}{v}\right) = 0 \\ \left(\frac{dp}{dT}\ \frac{v}{\eta}\ \frac{m_1}{\eta}\ \frac{m_2}{\eta} \ldots \frac{m_k}{\eta}\right) = 0 \\ \left(\frac{dp}{dT}\ \frac{v}{m_1}\ 1\ \frac{m_2}{m_1} \ldots \frac{m_k}{m_1}\right) = 0 \\ \left(\frac{dp}{dT}\ \frac{v}{m_2}\ \frac{m_1}{m_2}\ 1\ \ldots \frac{m_k}{m_2}\right) = 0 \\ \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \left(\frac{dp}{dT}\ \frac{v}{m_k}\ \frac{m_1}{m_k}\ \frac{m_2}{m_k} \ldots 1\ \right) = 0 \end{array}$$

Hier sind die Klammern gesetzt an Stelle von $k+2$-gliedrigen Determinanten, welche aus den in den Klammern stehenden Ausdrücken in folgender Weise zu entwickeln sind. Man erteilt beispielsweise in der ersten Klammer dem Differentialquotienten $\frac{dT}{dp}$ den der Kurve c' entsprechenden Wert; gleichzeitig setzt man für $\frac{\eta}{v}, \frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v}, \ldots \frac{m_k}{v}$ diejenigen Werte, welche diese Ausdrücke in dem Punkte A für die erste Phase besitzen. Die Reihe

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)' \frac{\eta'}{v'}, \frac{m_1'}{v'}, \frac{m_2'}{v'} \ldots \frac{m_k'}{v'}$$

repräsentiert dann die erste Horizontalreihe der entsprechenden Determinante; in derselben Weise ergeben sich die folgenden Reihen und demzufolge erhält man:

$$\left(\frac{dT}{dp} \quad \frac{\eta}{v} \quad \frac{m_1}{v} \quad \frac{m_2}{v} \cdots \frac{m_k}{v}\right) =$$

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{dT}{dp}\right)' & \frac{\eta'}{v'} & \frac{m_1'}{v'} & \frac{m_2'}{v'} \cdots & \frac{m_k'}{v'} \\ \left(\frac{dT}{dp}\right)'' & \frac{\eta''}{v''} & \frac{m_1''}{v''} & \frac{m_2''}{v''} \cdots & \frac{m_k''}{v''} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \left(\frac{dT}{dp}\right)^{k+2} & \frac{\eta^{k+2}}{v^{k+2}} & \frac{m_1^{k+2}}{v^{k+2}} & \frac{m_2^{k+2}}{v^{k+2}} \cdots & \frac{m_k^{k+2}}{v^{k+2}} \end{vmatrix} = 0.$$

In derselben Weise ergeben sich die übrigen Determinanten.

Aus dem ganzen Büschel der von A auslaufenden Kurven greifen wir wiederum die Kurve c' heraus. In jedem Punkt derselben haben nicht nur p und T, sondern auch die Potentiale μ_1', μ_2', μ_3', ... μ_k' bestimmte Werte. Tragen wir in jedem Punkt der Kurve c' den zugehörigen Wert von μ_1' senkrecht zu der Ebene p, T auf, so erhalten wir eine Raumkurve, deren einzelne Punkte die zusammengehörigen Werte von p, T und μ_1' repräsentieren. Eine ebensolche Kurve repräsentiert die zusammengehörigen Werte von p, T, μ_2', von p, T, μ_3' u. s. w.; wir erhalten also über der Kurve c' ein System von k Raumkurven entsprechend den k verschiedenen chemischen Komponenten.

Gehen wir auf der ersten dieser Kurven von einem beliebigen Punkte aus um die Strecken dp', dT', $d\mu_1'$ weiter, so finden die Beziehungen statt

$$dp' : dT' : d\mu_1'$$

$$= \begin{vmatrix} \frac{\eta''}{v''} & \frac{m_1''}{v''} & \frac{m_2''}{v''} \cdots \\ \frac{\eta'''}{v'''} & \frac{m_1'''}{v'''} & \frac{m_2'''}{v'''} \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdots \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} 1 & \frac{m_1''}{v''} & \frac{m_2''}{v''} \cdots \\ 1 & \frac{m_1'''}{v'''} & \frac{m_2'''}{v'''} \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdots \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} \frac{\eta''}{v''} & 1 & \frac{m_2''}{v''} \cdots \\ \frac{\eta'''}{v'''} & 1 & \frac{m_2'''}{v'''} \cdots \\ \cdot & \cdot & \cdot \cdots \end{vmatrix}$$

Die durch die zusammengehörigen Werte von p', T', μ_1' bestimmte Raumkurve, auf welche sich die vorhergehenden Formeln beziehen, möge im folgenden durch A' bezeichnet werden.

Nehmen wir aus der Zahl der $k+1$ Phasen, welche längs der Kurve c' im Gleichgewichte miteinander sich befinden, eine weitere hinweg, so bleiben zwischen unseren $k+2$ Variabeln p, T, μ_1 .... μ_k noch k Gleichungen bestehen; aus diesen werden die Potentiale μ zu berechnen sein als Funktionen von p und T, während diese letzteren

Variabeln unbestimmt bleiben. Richten wir unsere Aufmerksamkeit insbesondere auf denjenigen Ausdruck, durch welchen μ_1 gegeben wird als Funktion von p und T, so wird derselbe in einem rechtwinkligen Koordinatensystem mit den Axen p, T und μ_1 dargestellt werden durch eine Fläche. Lassen wir aus der Zahl der Phasen, welche in c' koëxistieren, der Reihe nach die Phasen 2, 3...$k+2$ weg, so erhalten wir $k+1$ verschiedene Systeme von Gleichungen; jedem derselben entspricht eine besondere Beziehung zwischen p, T und μ_1, jedem derselben eine besondere durch jene Beziehung dargestellte Oberfläche. Wir bezeichnen diese Flächen der Reihe nach durch $f^{1,2}$, $f^{1,3}$,.. $f^{1,k+2}$, die ihnen angehörenden Werte der Variabeln durch p^{12}, T^{12}, ${\mu_1}^{12}$; p^{13}, T^{13}, ${\mu_1}^{13}$;.... In der Schnittlinie von irgend zweien dieser Flächen sind alle diejenigen Gleichungen erfüllt, durch welche wir die Kurve A' bestimmt haben. Die Kurve A' ist somit die Schnittlinie jener Flächen und ebenso der übrigen durch die zusammengehörigen Werte von p, T, μ_1 gegebenen. Die Kurve A' bildet somit die gemeinsame Schnittlinie der $k+1$ Flächen f^{12}, $f^{13}...f^{1,k+2}$, längs welcher je k Phasen im Gleichgewichte sich befinden, aus deren Zahl die Phase 1 ein für allemal ausgeschlossen ist.

Ebenso, wie wir der Kurve c' eine Raumkurve A' zugeordnet haben, können wir der Kurve c'' eine Raumkurve A'' zuordnen. Wir erhalten, indem wir dies für alle Kurven c ausführen, ein System von $k+2$ Raumkurven, welche sich alle in einem und demselben senkrecht über A gelegenen Punkte durchschneiden müssen. Jede dieser Kurven bildet ihrerseits wieder die Axe für $k+1$ fächerförmig von derselben ausstrahlende Flächen, längs welcher je k Phasen miteinander im Gleichgewichte sich befinden. Die Zahl dieser Flächen ist demnach $\frac{(k+2)(k+1)}{2}$ und jede derselben geht durch zwei von den Kurven A hindurch.

Kehren wir zurück zu der Fläche f^{12}, so ergiebt sich aus der Anwendung der Gleichung 2 auf die in derselben koëxistierenden Phasen die folgende Beziehung zwischen den Koordinatenunterschieden zweier auf der Fläche benachbarter Punkte:

$$dp^{12} \begin{vmatrix} 1 & \frac{m_2'''}{v'''} & \frac{m_3'''}{v'''} & .. \\ 1 & \frac{m_2^{IV}}{v^{IV}} & . & .. \\ 1 & . & . & .. \end{vmatrix} =$$

$$5.\qquad dT^{12}\begin{vmatrix} \frac{\eta'''}{v'''} & \frac{m_2'''}{v'''} & \frac{m_3'''}{v'''} & \cdot\cdot \\ \frac{\eta^{IV}}{v^{IV}} & \frac{m_2{}^{IV}}{v^{IV}} & \cdot & \cdot\cdot \\ \frac{\eta^{V}}{v^{V}} & \cdot & \cdot & \cdot\cdot \end{vmatrix} + d\mu^{12}\begin{vmatrix} \frac{m_1'''}{v'''} & \frac{m_2'''}{v'''} & \frac{m_3'''}{v'''} & \cdot\cdot \\ \frac{m_1{}^{IV}}{v^{IV}} & \frac{m_2{}^{IV}}{v^{IV}} & \cdot & \cdot\cdot \\ \frac{m_1{}^{V}}{v^{V}} & \cdot & \cdot & \cdot\cdot \end{vmatrix}$$

Liegt das die beiden Punkte verbindende Linienelement in einer zu der Ebene p, T parallelen Ebene, so ist $d\mu^{12}=0$ und wir erhalten:

$$6.\qquad \delta p^{12}\begin{vmatrix} 1 & \frac{m_2'''}{v'''} & \frac{m_3'''}{v'''} & \cdot\cdot \\ 1 & \frac{m_2{}^{IV}}{v^{IV}} & \cdot & \cdot\cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot\cdot \end{vmatrix} = \delta T^{12}\begin{vmatrix} \frac{\eta'''}{v'''} & \frac{m_2'''}{v'''} & \frac{m_3'''}{v'''} & \cdot\cdot \\ \frac{\eta^{IV}}{v^{IV}} & \frac{m_2{}^{IV}}{v^{IV}} & \cdot & \cdot\cdot \\ \frac{\eta^{V}}{v^{V}} & \cdot & \cdot & \cdot\cdot \end{vmatrix}$$

Auf der Kurve A', längs welcher die $k+1$ Phasen $2, 3..k+2$ im Gleichgewichte sich befinden, nehmen wir einen beliebigen Punkt B, welchem der Potentialwert μ_1' angehören möge. Ohne dass der Zustand des Systems aus dem Punkte B sich entfernt, können wir nun eine der Phasen etwa 2 zum Verschwinden bringen. Ist dies erreicht, so wird bei einer nunmehr eintretenden Änderung von Temperatur und Druck der Zustand des Systems längs der Fläche f^{12} sich fortbewegen. Wir setzen voraus, dass jene Änderungen so vorgenommen werden, dass dabei das Potential μ_1' seinen Wert nicht ändert, dann bewegt sich der Zustand des Systems auf der Linie, in welcher die Fläche f^{12} von der Ebene $\mu_1' =$ Konst. durchschnitten wird. Die Neigung, welche diese Linie in dem Punkt B gegen die Axen p und T besitzt, wird bestimmt durch die Gleichung, welche wir im vorhergehenden zwischen δp^{12} und δT^{12} aufgestellt haben. Wir können nun in derselben Weise die Phase 3 zum Verschwinden bringen; ändern wir dann wiederum bei konstant erhaltenem Werte μ_1' die Werte von p und T, so bewegt sich der Zustand des Systems auf der Kurve, in welcher die Fläche f^{13} von der Ebene $\mu_1' =$ Konst. geschnitten wird. In dem Punkte B wird die Neigung der Kurve gegen die Axen p und T bestimmt durch die Gleichung:

$$6'.\qquad \delta p^{13}\begin{vmatrix} 1 & \frac{m_1''}{v''} & \frac{m_2''}{v''} & \cdot\cdot \\ 1 & \frac{m^{IV}}{v^{IV}} & \cdot & \cdot\cdot \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot\cdot \end{vmatrix} = \delta T^{13}\begin{vmatrix} \frac{\eta''}{v''} & \frac{m_1''}{v''} & \frac{m_2''}{v''} & \cdot\cdot \\ \frac{\eta^{IV}}{v^{IV}} & \frac{m^{IV}}{v^{IV}} & \cdot & \cdot\cdot \\ \frac{\eta^{V}}{v^{V}} & \cdot & \cdot & \cdot\cdot \end{vmatrix}$$

Wenn wir in derselben Weise weitergehen, so erhalten wir in der durch den Punkt B hindurchgelegten Ebene $\mu_1' =$ Konst. ein System von $k+1$ Kurven, welche durch gewisse Gleichungen zwischen den Veränderlichen p und T bestimmt sein werden. Auf der Kurve d^{12} findet Gleichgewicht statt zwischen den Phasen $3, 4 \ldots k+2$, auf der Kurve d^{13} Gleichgewicht zwischen $2, 4 \ldots k+2$ u. s. w. immer unter der Voraussetzung, dass die Veränderungen von p und T so gewählt werden, dass dabei μ_1' konstant bleibt. Die Neigungen der Kurven gegen die Axen p und T werden in ihrem Ausgangspunkte B bestimmt durch Gleichungen von der Art der im vorhergehenden gegebenen; die in denselben auftretenden Determinanten sind ganz ebenso gebaut, wie die in den Gleichungen 3 und 4 vorkommenden. Daraus ergiebt sich, dass zwischen den $k+1$ Richtungstangenten der Kurven d^{12}, $d^{13} \ldots d^{1,k+2}$ $k+1$ Gleichungen bestehen, welche den Gleichungen 4 vollkommen analog sind.

Wir kommen auf diesem Wege zu dem folgenden geometrischen Bild für den Zusammenhang unseres Phasensystemes. Den Ausgangspunkt bildet der Punkt A, in welchem die Maximalzahl von $k+2$ Phasen im Gleichgewichte sich befindet. Wir ziehen von diesem Punkte aus die $k+2$ Kurven c, längs welcher je $k+1$ Phasen im Gleichgewichte sind. Indem wir nun als weitere Variable das Potential einer beliebigen unter unseren chemischen Komponenten einführen, etwa μ_1, konstruieren wir über dem System der Kurven c das System der Raumkurven A. Wir verbinden diese durch die $\frac{(k+1)(k+2)}{2}$ Flächen, längs welcher je k von unseren Phasen miteinander im Gleichgewicht sind.

Nehmen wir nun auf einer der Raumkurven A etwa A', längs welcher die Phase 1 fehlt, einen Punkt B, legen wir durch diesen eine Ebene parallel zu der Koordinatenebene pT, so erhalten wir $k+1$ Schnittkurven d^1 mit den durch A' hindurchgehenden Flächen. Auf diesen Kurven sind je k Phasen miteinander im Gleichgewicht; die Phase 1 fehlt auf allen und alle Veränderungen des Systems sind der Bedingung unterworfen, dass das Potential der ersten chemischen Komponente denselben Wert behält.

In dem Kurvensystem d^1 finden sich die Eigenschaften des Systemes c hinsichtlich der Neigungen, welche die einzelnen Kurven in ihrem Ausgangspunkte gegen die Axen p und T besitzen, vollständig reproduziert. Man kann an das Kurvensystem d^1 ganz dieselben Betrachtungen anknüpfen wie an das System c und gelangt so zu dem Satze:

Ein System von $k+1$ Phasen, in welchem das Potential einer chemischen Komponente konstant erhalten wird, verhält sich gerade so, wie ein System von $k+2$ Phasen bei unbeschränkter Veränderlichkeit der Potentiale.

Die Fortsetzung derselben Betrachtungen führt zu dem allgemeinen Satze:

Ein System von i Phasen, in welchem die Potentiale von $k+2-i$ chemischen Komponenten festgehalten werden, besitzt dieselben Eigenschaften, wie ein System von $k+2$ Phasen bei unbeschränkter Veränderlichkeit der Potentiale. Die Maximalzahl der koëxistierenden Phasen bleibt dabei immer um 2 grösser als die Zahl der chemischen Komponenten mit veränderlichem Potential.

Man sieht, dass durch die vorhergehenden Sätze ein Schema gegeben wird, in welches alle möglichen Zustände eines aus k chemischen Komponenten zusammengesetzten Systemes eingeordnet werden können.

Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Bestimmung der Ausdehnung von Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen.

Von

E. J. Dragoumis.

Die Ausdehnung eines Körpers bei Zufuhr einer bestimmten Wärmemenge ist für konstanten Druck und Temperatur oder für Temperaturgrenzen, für welche man annehmen kann, dass der Ausdehnungskoëffizient, die Wärmekapazität und das spezifische Gewicht des Körpers sich nicht merklich ändern, eine konstante Grösse und hängt von dem Gewicht und dem Volumen des Körpers nicht ab.

Die Ausdehnung eines Körpers bei Zufuhr einer Kalorie ist gleich seinem Ausdehnungskoëffizienten bei der in Betracht kommenden Temperatur bez. Temperaturgrenzen, dividiert durch die Wärmekapazität und das spezifische Gewicht des Körpers bei derselben Temperatur.

Es ist nämlich die Ausdehnung bei der Zufuhr einer Kalorie (wenn V das Volumen, α den kubischen Ausdehnungskoëffizienten, Δt die Temperaturerhöhung, c die Wärmekapazität und g das Gewicht des Körpers bedeuten)

$$A = V \alpha \Delta t.$$

Dabei ist aber $$\Delta t = \frac{1}{c\,g},$$

also $$A = \frac{\alpha}{c}\frac{V}{g};$$

$\frac{V}{g} = \frac{1}{s}$, wenn s das spezifische Gewicht des Körpers bedeutet; folglich

$$A = \frac{\alpha}{c\,s}$$

A wird in Kubikcentimeter ausgedrückt, wenn man nach Grammkalorien rechnet und in Kubikdecimeter, wenn man in Kilogrammkalorien rechnet.

Wenn man A misst, kann man also die Wärmekapazität bestimmen, wenn das spezifische Gewicht und der Ausdehnungskoeffizient des Kör-

pers bekannt sind, oder diesen aus jenen. A ist leicht bei Flüssigkeiten und Gasen zu bestimmen, wenigstens nicht viel schwerer wie der Ausdehnungskoëffizient.

Zur Bestimmung von A für Flüssigkeiten benutzte ich ein Dilatometer, welches aus einem Glasgefässe mit angesetzten, in Millimeter geteilten Kapillarröhren bestand; in dem Glasgefässe befand sich eine Platinspirale, deren Enden durch die Glaswand geführt und eingeschmolzen waren. Zum leichteren Einfüllen der Flüssigkeiten und damit ich den Flüssigkeitsfaden in der Kapillarröhre nach derselben Anfangslage zurückführen kann, habe ich das Dilatometer mit einer zweiten in einen Trichter endigenden weiteren Röhre versehen, welche durch einen Glashahn dicht verschlossen wird. Zu demselben Zweck des bequemeren Einfüllens und Reinigens des Apparates ist das Kapillarrohr abnehmbar und in dem Apparat eingeschliffen. Das ganze Dilatometer steckt in einem Holzkasten, welcher mit Sägespänen oder Watte gefüllt ist.

Die in dem Dilatometer befindliche Flüssigkeit wird durch die in der Platinspirale mittelst der durch geeignete galvanische Ströme erzeugten Joule'schen Wärme erwärmt. Zu diesem Zwecke bediente ich mich eines Akkumulators, welcher einen sehr konstanten Strom giebt.

Zunächst habe ich vergleichende Bestimmungen der kalorischen Ausdehnung einiger Flüssigkeiten gemacht, und zwar habe ich, um von den Fehlerquellen durch Ausdehnung und Erwärmung des Gefässes möglichst frei zu werden, für die meisten Bestimmungen denselben Apparat benutzt. Damit man noch sicherer zu Werke geht, kann man die Stromstärke so regulieren, dass in derselben Zeit gleiche Temperaturerhöhungen der verschiedenen Flüssigkeiten erhalten werden, was sich bestimmen lässt, wenn der Ausdehnungskoëffizient der Flüssigkeiten, der Inhalt des Apparates, wie auch das Volumen eines Skalenteiles des Apparates oder die Wärmekapazität und das Flüssigkeitsgewicht bekannt sind. Auf diese Weise wird auch die Korrektion wegen der Veränderung des Leitungswiderstandes der Platinspirale durch Erwärmung überflüssig; obschon bei den zu stande kommenden geringen Temperaturerhöhungen diese Veränderung zu vernachlässigen ist.

Damit die Erwärmung sich der ganzen Flüssigkeitsmasse möglichst gleichmässig mitteile und die Platinspirale sich nicht merklich über die Temperatur der Flüssigkeit erwärme, bewege ich während des Durchleitens des Stromes die Platinspirale in der Flüssigkeit umher. Dafür lasse ich die Platinspirale, welche aus einem 0·5 Meter langen Platindraht von 0·15 mm Durchmesser besteht, etwas lose in dem Glasgefäss

hängen und bewege das Dilatometer mit seinem Kasten, so dass die Spirale herumkreist.

Der angewandte Strom war nie stärker als 0·2 Ampère; ich leitete ihn gewöhnlich während einer Minute hindurch; die schliessliche Temperaturerhöhung betrug nie mehr wie 0·1°. Wenn man aber den Flüssigkeitsfaden in der Kapillarröhre mit einer Mikrometervorrichtung beobachtet, kann man mit noch schwächeren Strömen und noch kleineren Temperaturerhöhungen arbeiten, was gewiss zur Vergrösserung der Genauigkeit der Methode beitragen wird. Ebenfalls wird es wünschenswert sein, wenn man durch eine geeignete Vorrichtung dafür sorgt, dass der Strom genau gleiche Zeitintervalle geschlossen bleibt.

Ich lasse einige meiner vorläufigen Bestimmungen folgen, lediglich um die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen, indem ich mir vorbehalte, demnächst mehrere und genauere Bestimmungen auszuführen.

Aus einer Beobachtungsreihe, welche ich durch zwei hintereinander geschaltete, möglichst gleiche Dilatometer bei 20° anstellte, erhielt ich für Benzol eine Ausdehnung von 61·47 Skalenteilen, für Schwefelkohlenstoff 72·52. Das Verhältnis dieser Ausdehnungen ist 0·848. Wenn man für beide Flüssigkeiten die Wärmekapazität nach Schüller,[1]) für Benzol den Ausdehnungskoëffizienten nach Kopp[2]) und für Schwefelkohlenstoff jenen nach Pierre[3]) zu Grunde legt, so findet man für Benzol

$$A = 0{\cdot}003381$$

für Schwefelkohlenstoff $A = 0{\cdot}003904$,

das Verhältnis dieser Zahlen ist 0·866.

Aus Beobachtungen mit einem und demselben Apparat und gleichen Stromstärken fand ich bei 21° für Benzol 117·06 Skalenteile, für Methylalkohol 86·53; Verhältnis dieser Zahlen 1·350. Es lässt sich berechnen, wenn man für Benzol dieselben Werte, wie oben, zu Grunde legt, für Methylalkohol die Wärmekapazität nach Regnault[4]) (15 bis 20° 0·6009) und den Ausdehnungskoëffizienten nach Pierre[5])

für Benzol $A = 0{\cdot}003391$

für Methylalkohol $A = 0{\cdot}002520$

Verhältnis 1·347

Bei einer anderen Bestimmungsreihe bei 23° fand ich für Benzol 117·15 Skalenteile, für absoluten Alkohol 78·84; Verhältnis 1·485. Es berechnen sich, wenn man dem Alkohol die Wärmekapazität nach

---

[1]) Schüller, Pogg. Ann. Ergänzungsband **5**, 116. [2]) Kopp, Pogg. Ann. **72**, 1. [3]) Pierre, Ann. de chim. (3) **15**, 325. [4]) Regnault, Ann. de chim. (3) **9**, 322. [5]) Pierre, Ann. de chim. (3) **15**, 325.

Schüller[1]) und dem Ausdehnungskoëffizienten nach Recknagel[2]) erteilt, für Benzol $A = 0{\cdot}003422$
für Alkohol $A = 0{\cdot}002320$
Verhältnis 1·475

Ich benutzte die letzte Bestimmung für Benzol und bestimmte die Ausdehnung für Amylalkohol bei 23·5°. Gefunden, für Benzol 117·15 Skalenteile, für Amylalkohol 75·07; Verhältnis 1·545. Für Amylalkohol setzte ich den Ausdehnungskoëffizienten nach Pierre[3]) ein, als Wärmekapazität giebt Kopp[4]) (26° bis 44°) 0·564 an; daraus berechnet sich für Amylalkohol $A = 0{\cdot}002066$
welcher Wert sich zu dem oben für Benzol angegebenen wie 1 : 1·672 verhält. Oder wenn man aus dem Wert der Ausdehnung für Benzol und dem Ausdehnungskoëffizienten und dem spezifischen Gewichte des Amylalkohols seine Wärmekapazität berechnen will, so findet man als solche bei 23·5° 0·5257.

Für Gase würde das Verhältnis der oben besprochenen Grössen das reciproke des Verhältnisses der Molekularwärmen sein. In dem Ausdruck $A = \frac{\alpha}{sc}$ würde nämlich α für alle Gase konstant sein, während s dem Molekulargewicht proportional ist.

Schliesslich sei bemerkt, dass man nach meiner Methode in einfacher Weise das mechanische Wärmeäquivalent bestimmen kann. Die Messung von Stromintensitäten und Widerständen bietet nach den genauen Bestimmungen des Silberäquivalents und des Ohms keine Schwierigkeiten. Ist demnach für eine Flüssigkeit der Ausdehnungskoëffizient, die Wärmekapazität und das spezifische Gewicht bekannt, so ist man im stande, aus einer einzigen Beobachtung des Dilatometers das mechanische Wärmeäquivalent zu berechnen.

---

[1]) Schüller, Pogg. Ann. Ergänzungsb. **5**, 116. [2]) Recknagel, Sitzungsber. der Kgl. bayr. Akad. der. Wissensch. 1866, 2. Abteil. S. 327. [3]) Pierre, Ann. de chim. (3) **19**, 193. [4]) Kopp, Pogg. Ann. **75**, 98.

Berlin, Physikalisches Institut. August 1890.

Referate.

57. Einige Verbesserungen des Krystallisationsmikroskops von O. Lehmann (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1890, 202—207). Die Verbesserungen betreffen die Zuführung von polarisiertem Licht mittelst paralleler Glassätze, wodurch die gleichzeitige Anwendung der Heizlampe möglich gemacht wird. Letztere ist ebenfalls vereinfacht und verbessert worden.

Ferner werden für die Anwendung zur Projektion einige Verbesserungen beschrieben. Dabei sei dem Referenten die Bemerkung gestattet, dass die Anwendung von Alaunlösung zur Wegnahme der strahlenden Wärme auf einem allgemein verbreiteten Aberglauben beruht, der wahrscheinlich daraus entstanden ist, dass Platten aus Alaunkrystallen diese Eigenschaft besitzen. Thatsächlich absorbiert die fragliche Lösung nicht erheblich mehr Wärme als reines Wasser. *W. O.*

---

58. Beiträge zur Theorie seehsgliedriger Ringsysteme von E. Bamberger (Lieb. Ann. **257**, 1—55. 1890). Durch seine Beobachtungen der Eigenschaften hydrierter Naphtalinabkömmlinge wird der Verfasser zu der Anschauung geführt, dass das Naphtalin nicht aus zwei „Ringen" von der Beschaffenheit des Benzolringes bestehe, da die Reaktionen der analogen Abkömmlinge zu verschieden sind. Dagegen tritt bei den Naphtalinabkömmlingen ein Verhalten ein, welches vollkommen mit dem der entsprechenden Benzolabkömmlinge übereinstimmt, wenn man den anderen „Ring" desselben vollständig hydriert. Hieraus schliesst der Verfasser, dass die Konstitution des nicht hydrierten Ringes nunmehr der des Benzols völlig vergleichbar ist. Diese Ergebnisse werden durch das früher von Baeyer aufgestellte, gegenwärtig aber von demselben verlassene Schema der „zentrischen Bindungen" anschaulich dargestellt. Wegen der vielen interessanten Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *W. O.*

---

59. Über die relative Basicität der Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums von E. A. Schneider (Lieb. Ann. **257**, 359—380. 1890). Aus der Thatsache, dass Thonerde sich in Alkalien löst, Eisenoxyd nicht, zieht der Verfasser den (unberechtigten) Schluss, dass erstere schwächer basische Eigenschaften haben müsse. Es wurde deshalb Ferrisulfatlösung mit Aluminiumhydroxyd gekocht, wobei alles Eisen als basisches Salz gefällt wurde, während sich ziemlich viel Thonerde auflöste. Die Reaktion ist bei Zimmertemperatur unvollständig. Eisenhydroxyd und basisches Sulfat lösen sich in Aluminiumsulfatlösungen auf. Ebenso löst sich Aluminiumhydroxyd in Eisenchloridlösungen auf; die Lösung wird durch einen Tropfen Schwefelsäure koaguliert, doch scheiden sich beide Hydroxyde nur teilweise aus.

Eine basische Aluminiumchloridlösung wird durch Schwefelsäure, nicht durch Salz- oder Salpetersäure gefällt; auch reagiert sie merkwürdiger Weise nicht mit Silbernitrat. Nach dem Koagulieren ist in der Flüssigkeit immer noch Aluminium enthalten. Eisenhydroxyd löst sich gleichfalls in neutralen wie basischen Aluminiumchloridlösungen zu koagulierbaren Flüssigkeiten. Dieselben zeigen keine Reaktion mit Rhodankalium und Blutlaugensalz.

Ähnliche Beobachtungen wurden mit den Nitraten gemacht.

Über die relativen basischen Eigenschaften der beiden Oxyde scheint dem Referenten aus diesen an sich sehr interessanten Beobachtungen kein Schluss möglich. Die thermochemischen Beobachtungen sprechen dafür, dass die Thonerde eine stärkere Basis ist. *W. O.*

60. Über das Molekulargewicht und das Refraktionsvermögen des Schwefeldichlorids von T. Costa (Rendic. Acc. Lincei (4) **6.** Mai 1890). In Benzol und Essigsäure gelöst ergab Schwefeldichlorid, SCl^2, Werte für die Gefrierpunktserniedrigung, die der Formel SCl^2 entsprachen. Folgende Refraktionswerte wurden ferner gefunden:

	n-Formel	n^2-Formel
S^2Cl^2	51·73	29·07
SCl^2	35·72	20·55

Die Zahlen gelten für die α-Linie des Wasserstoffs. Für Schwefel folgt der Refraktionswert 16·0, resp. 8·5. *W. O.*

61. Über Elektrizitätsleitung fester und geschmolzener Salze von L. Graetz (Wied. Ann. **40,** 18—35. 1890). Die Salze wurden in kleinen Porzellannäpfchen geschmolzen, die sich in einem Sandbade befanden; als Elektroden dienten platinierte Platinbleche von 2·25 qcm Fläche, zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement benutzt. Die Methode der Widerstandsmessung war die von Kohlrausch mit dem Dynamometer. Es ergab sich allgemein, dass schon die festen Salze leiten; die Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu; beim Schmelzpunkt findet kein Sprung, wohl aber oft eine schnelle Zunahme der Leitfähigkeit statt; der Temperaturkoeffizient des geschmolzenen Salzes ist wieder klein. Häufig zeichnete sich der Schmelzpunkt überhaupt nicht besonders aus.

Der Verfasser schliesst in konsequenter Anwendung der Clausius-Arrheniusschen Theorie, dass auch hier die Leitung durch freie Jonen erfolgt. Er meint aber, dass die elektrolytische Dissociation von der gewöhnlichen thermischen nicht verschieden sei. Indessen sind die bei gewöhnlicher Temperatur dissociierten Gase, wie N^2O^4, Nichtleiter. Zur elektrolytischen Stromleitung gehört naturgemäss das Vorhandensein elektrisch geladener Teile, und es ist bisher kein Beweis dafür vorhanden, dass bei gewöhnlicher thermischer Dissociation solche Teile auftreten. Auch ist die vom Verfasser angeführte Entwicklung von Joddämpfen aus geschmolzenem Jodkadmium wohl viel eher der Einwirkung des Sauerstoffs als einer thermischen Dissociation des Salzes zuzuschreiben.

Dementsprechend wären auch die Schlussbetrachtungen des Verfassers abzuändern. *W. O.*

62. Über die elastische Symmetrie des Dolomit von W. Voigt (Wied. Ann. **40,** 642—651. 1890). Rhomboëdrisch-tetartoëdrische Krystalle lassen eine besondere Beschaffenheit der elastischen Verhältnisse, die in diesem Falle durch 7 Konstanten bestimmt werden, erwarten. Dem Verfasser ist es gelungen, die Konstanten durch Messungen an Prismen, die aus einem Dolomitkrystall geschnitten waren, zu ermitteln und die von der Theorie vorausgesehenen Verhältnisse zu bestätigen. *W. O.*

63. Über den galvanomagnetischen Strom im Wismut von G. P. Grimaldi (Atti Acad. Lincei (4) **6,** 37 ff. 1889). Die vom Verfasser untersuchte Er-

scheinung besteht darin, das zwei in die gleiche Lösung (Wismutchlorür, Salzsäure) eingetauchte Wismutelektroden eine Potentialdifferenz aufweisen, wenn die eine der beiden Elektroden in einem starken Magnetfelde sich befindet. Dieser „galvanomagnetische" Strom floss in der Flüssigkeit stets vom magnetisierten zum unmagnetisierten Wismut; er besitzt übrigens sehr geringe Intensität, indem selbst bei den grössten erreichbaren Feldstärken seine elektromotorische Kraft nur nach Tausendstel Volt zählte. *W. Nernst.*

---

64. Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte von Max Planck (Wied. Ann. **40**, 561—576. 1890). Die Integration der Differentialgleichungen, zu denen die vom Referenten entwickelten Prinzipien über die Äusserung des osmotischen Druckes der freien Jonen als elektromotorische Kraft hinleiten (**2**, 613, **4**, 129, vergl. auch **5**, 609) war bisher nur für den einfachsten Fall, bei welchem ein binärer Elektrolyt mit wechselnder Konzentration in Lösung sich befindet, ausgeführt und schien der allgemeinen Behandlung ganz eigenartige Schwierigkeiten zu bieten. Wenn nämlich zwei verschiedenartige Lösungen sich berühren, so ergiebt die Rechnung verschiedene Werte für die zwischen ihnen herrschende Potentialdifferenz je nach dem Abfall der Konzentration der einzelnen in Lösung befindlichen Elektrolyte in unmittelbarer Nähe der Berührungsstelle und führte daher zu keinem bestimmten Resultate. Dem Verfasser glückt nun der Nachweis, dass, wenn auch jeder nur denkbare Verlauf des Konzentrationsgefälles als möglich angesehen werden muss, er sich doch im allgemeinen ausserordentlich schnell mit der Zeit ändert und in den stabileren Zustand, denjenigen nämlich, bei dem die Gesamtkonzentrationen linear in der Übergangsschicht abnehmen, übergeht. Natürlich ändert sich auch dies Konzentrationsgefälle infolge der gewöhnlichen Diffusion, jedoch in der Weise, dass obige Bedingung erhalten bleibt, indem jene Variation sich sehr rasch im Vergleich zu dieser vollzieht. Auf diesem Wege wird ganz allgemein das Problem gelöst, aus den Gasgesetzen und Jonenbeweglichkeiten die Potentialdifferenz zwischen zwei Lösungen zu berechnen, welche binäre, aus einwertigen Jonen bestehende und vollkommen dissociierte Elektrolyte in beliebiger Zahl enthalten; natürlich müssen in jedem Punkte der Lösungen die Jonen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sein. Bezeichnen nämlich c_1 und c_2 die Gesamtkonzentrationen der beiden Lösungen, U_1 bezw. V_1 die Summe der Produkte aus Beweglichkeit von Anion bezw. Kation mit der Konzentration desselben, und U_2 bezw. V_2 die entsprechenden Summen für die zweite Lösung, so beträgt die Potentialdifferenz zwischen beiden bei 18° $0{\cdot}02507\, ln\, \xi$ Volt, wo ξ durch die transzendente Gleichung

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{ln \frac{c_2}{c_1} - ln\, \xi}{ln \frac{c_2}{c_1} + ln\, \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}$$

bestimmt ist. Die Prüfung dieser für den Fall vereinfachten Formel, dass jede Lösung nur einen Elektrolyten in gleicher Konzentration enthält, liess sich an den **4**, 166 mitgeteilten diesbezüglichen Messungen des Referenten mit befriedigender Übereinstimmung vollführen. *W. Nernst.*

---

65. Beobachtungen an elektrisch polarisierten Platinspiegeln von Dr. Leo Arons (Sitzungsber. Berl. Ak. 1890, 969—973). Eine auf Glas eingebrannte

Platinschicht wurde mit einer Glasplatte oder -linse bedeckt und unter Schwefelsäure gebracht. Wurde nun die Platinschicht mit einem Pol, ein in die Schwefelsäure gebrachtes platiniertes Platinblech mit dem anderen Pol eines galvanischen Elements in Verbindung gesetzt, so begannen die durch Natriumlicht sichtbar gemachten Newtonschen Ringe zwischen Glas und Platin in dem Sinne einer Vergrösserung der Entfernung zu wandern, und zwar sowohl wenn das Platin Kathode, wie wenn es Anode war.

Die Erscheinung rührt offenbar von der Ablagerung der Jonen auf der Platinschicht her, und kann, wie der Referent hinzufügen möchte, zu einem wichtigen Ergebnis führen. Da sowohl positive wie negative Jonen den Abstand vergrössern, so muss in dem Zustande, wo der Abstand ein Minimum ist, das Platin frei von Jonen, also frei von einer Doppelschicht, also endlich auf gleichem Potential, wie der Elektrolyt sein. Bei der vom Verfasser eingehaltenen Versuchsanordnung ist leider nicht zu ermitteln, wie gross diese kritische Potentialdifferenz ist, da sich eine polarisierbare Elektrode im Stromkreise befindet. Vermeidet man dieselbe, was gar keine Schwierigkeit macht, so wird es möglich sein, über die wahre Potentialdifferenz zwischen Platin und Schwefelsäure etwas zu erfahren, und so eines der wichtigsten Probleme des Galvanismus um ein Erhebliches der Lösung näher zu führen. *W. O.*

---

66. Über die Wärmewirkungen des elektrischen Stromes an der Grenze zwischen Metallen und Flüssigkeiten von J. Gill (Wied. Ann. **40**, 115—138. 1890). Da die bisherigen Bearbeiter des Gegenstandes nicht nur quantitativ, sondern qualitativ zu abweichenden Resultaten gelangt waren, so bestimmt der Verfasser, indem er auf absolute Messungen verzichtet, mittelst der Änderungen des Widerstandes eines in einem Zweig der Wheatstoneschen Brücke eingeschalteten dünnen Kupferdrahtes die Temperaturänderungen in der nächsten Nähe der Elektroden. Dabei zeigten sich folgende Ergebnisse. Zink in Zinksulfat und Kadmium in Kadmiumsulfat geben an der Anode eine Erwärmung, an der Kathode eine Abkühlung, welche beide der Zeit proportional sind. Bei Kupfer in Kupfersulfat und Platin in verdünnter Schwefelsäure ist sowohl die Erwärmung an der Kathode wie die Abkühlung an der Anode nicht mehr der Zeit proportional, sondern beide nehmen mit der Zeit in geringerem Masse zu. Bei Nickel in Nickelsulfat, Platin in Lösungen von Chlornatrium, Bromkalium, Kaliumsulfat und verdünnter Salpetersäure verhalten sie sich an der Anode ähnlich. Wechselt man aber den Strom, so erfolgt nicht alsbald eine Abkühlung, sondern eine plötzliche Erwärmung, worauf eine schnelle Abkühlung erfolgt. Platin in Jodkalium giebt endlich beim Umlegen des Stromes zuerst eine Abkühlung, dann eine Erwärmung, und dann endlich die regelmässige Abkühlung.

Der Verf. stellt den allgemeinen Satz auf, dass die an der Anode auftretenden Wärmemengen ebenso gross sind, wie die an der Kathode verschwindenden, doch ist ein solcher Satz offenbar nur für nicht polarisierbare Zusammenstellungen richtig. Die Wärmemenge ist, wie natürlich, der Stromstärke proportional. Auf die Wärmeentwicklung war es von Einfluss, ob das Wasser vorher ausgekocht war oder nicht. Silber in Silbernitrat bildet insofern eine Ausnahme, als sich hier an der Anode eine Abkühlung, an der Kathode eine Erwärmung zeigt.

Die plötzliche Erwärmung bei der Umkehrung des Stromes bei der Zusammenstellung des zweiten Typus wird vom Verf. ganz sachgemäss durch die Verbindung der Kationen mit den angehäuften Anionen an der Elektrode erklärt. *W. O.*

Über die Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehung zur Zusammensetzung und Konstitution derselben.

Von

Richard Bader.

Seit W. Ostwald im Jahre 1889 seine Abhandlung über die Affinitätsgrössen organischer Säuren[1]) veröffentlichte, haben noch verschiedene Forscher Arbeiten nach dieser Richtung vollendet, welche ebenfalls zumeist organische Säuren behandeln und von diesen wieder fast ausschliesslich Karbonsäuren. Nun kennt aber die organische Chemie auch noch andere Körperklassen, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Basen vertretbar sind, die also ebenfalls einen mehr oder weniger ausgesprochenen Säurecharakter besitzen; auf Veranlassung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. W. Ostwald, habe ich es nun unternommen, auch an solchen Säuren Affinitätsbestimmungen auszuführen, und die erhaltenen Resultate, sowie die daraus zu ziehenden Schlussfolgerungen in nachstehender Arbeit niedergelegt.

Die Messungen selbst wurden ausgeführt mit der Wheatstoneschen Brücke nach der von W. Ostwald beschriebenen Methode[2]) bei der Normaltemperatur von 25°, ebenso wurde, wo nicht anders angegeben, die Darstellung der successiven Konzentrationen direkt im Messgefäss bewirkt.[3]) Auch die Berechnung der Konstanten ($100\,k = K$) geschah in der von Ostwald vorgeschlagenen Weise;[1]) demgemäss bedeutet in den folgenden Tabellen v das Volumen der untersuchten Säurelösung in Litern, bezogen auf ein Grammmolekulargewicht, μ_v die molekulare Leitfähigkeit bei der Verdünnung v, $100\,k = K$ die mit 100 multiplizierte Affinitätskonstante, μ_∞ aber die Leitfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung.

---

[1]) W. Ostwald, „Über Affinitätsgrössen organischer Säuren etc.“ Abhandlung der königl. sächs. Akademie der Wissenschaften **15**, Nr. 2.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 9. [3]) Diese Zeitschr. **2**, 9.

Die Kolumnen unter μ_v und $100k$ enthalten die Werte von mindestens zwei miteinander übereinstimmenden Versuchsreihen.

Bei Zitation schon früher gemessener Säuren bedeutet:

(W. O.): gemessen von W. Ostwald, Abhandlung der königl. sächs. Akademie der Wissenschaften **15**, Nr. 2.

(G. B.): gemessen von G. Bethmann, diese Zeitschr. **5**, 5.

I. Phenole.

A. Phenol, Kresole etc., Di- und Trioxybenzole.

Zuerst habe ich Phenol und einige seiner Homologen, sowie Dioxy- und Trioxybenzole untersucht. Leider stiess ich gleich bei diesen ersten Bestimmungen auf ganz erhebliche Schwierigkeiten. Vor allem musste der Einfluss des Wassers, das ja bekanntlich bis jetzt noch nicht „elektrolytisch rein" dargestellt werden kann, wegen des geringen Leitvermögens vorgenannter Stoffe merkliche Fehler in den erhaltenen Werten hervorrufen; ich habe indessen auf Korrektionen verzichtet, da sich nicht absehen liess, nach welcher Seite dieselben anzubringen seien. Weiterhin werden einige Phenole durch die oxydierende Wirkung der Platinelektroden mehr oder weniger rasch zersetzt, was sich leicht an einer Bräunung der sonst farblosen Lösungen im Messgefäss erkennen lässt. In solchen Fällen war ich daher genötigt, die successiven Verdünnungen in besonderen Flaschen herzustellen, im Thermostaten vorzuwärmen, und dann jede gesondert zu messen. Eine Zersetzung wird hierbei allerdings durch rasches Arbeiten fast ganz vermieden worden sein, dafür waren aber die im Messgefäss wirklich vorhandenen Verdünnungen andere, als die in Rechnung gesetzten, da die vorher untersuchte Verdünnung v nur oberflächlich entfernt und durch die nächstfolgende $2v$ rasch ersetzt werden musste, um ein Sinken der Temperatur möglichst hintanzuhalten. Endlich ist es bis jetzt noch nicht möglich, Phenol, die Kresole etc. zu titrieren und so den Wert v genau zu ermitteln; Versuche, die ich nach dieser Richtung mehrfach und mit den verschiedensten Indikatoren anstellte, erwiesen sich als fruchtlos. Es blieb mir deshalb nichts weiter übrig, als die betreffenden Körper nach vorherigem Trocknen im Luftstrom möglichst genau abzuwägen und in einem bestimmten Volumen Wasser zu lösen.

Durch die erwähnten Übelstände sind besonders die Zahlen der Tabellen 1—13 stark beeinflusst, ein allzuhoher Wert ist ihnen deshalb nicht beizulegen; der Vollständigkeit halber seien sie indessen mit angeführt. Die betreffenden Präparate waren meist käuflich zu haben

und wurden zweckentsprechend gereinigt; eine Anzahl hat mir durch gütige Vermittelung des Herrn Dr. Kleber Herr Prof. Stohmann hier aus der Sammlung seines agrikultur-chemischen Laboratoriums freundlichst zur Verfügung gestellt.

Phenol. Reinstes, schön krystallisiertes Phenol ergab:

Tab. 1. Phenol, C_6H_5OH.

v	μ_v	$100\,k$
25	0·14	0·00000056
50	0·23	0·00000077
100	0·41	0·0000012

$\mu_\infty = 357$. $K = ?$

Wie man sieht, erhöht dasselbe die Leitfähigkeit des Wassers fast gar nicht, auch steigen die Werte für K mit der Verdünnung so rapid, dass an eine Ableitung der Konstanten nicht zu denken ist. Ob dieses Ansteigen allein durch die oben angeführten Fehlerquellen hervorgerufen wird, oder ob daneben noch ein von den anderen Elektrolyten verschiedenes Verhalten des Phenols bei zunehmender Verdünnung vorliegt, lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon. Käufliches Brenzkatechin und Resorcin wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt; Hydrochinon stellte mir mein Freund E. Grüneberg, Cand. chem. dar; durch Reinigen desselben nach der Methode von Ekstrand[1]) und Umkrystallisieren erhielt ich das Präparat in prachtvollen, rein weissen Nadeln.

Tab. 2. Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2(OH:OH = 1:2)$.

v	μ_v	$100\,k$
16·4	0·13	0·00000079
32·8	0·33	0·0000026
65·6	0·61	0·0000044

$\mu_\infty = 356$. $K = ?$

Tab. 3. Resorcin, $C_6H_4(OH)_2(OH:OH = 1:3)$.

8·52	0·09	0·00000082
17·04	0·16	0·0000011
34·08	0·30	0·0000022
68·16	2·14	0·000054

$\mu_\infty = 356$. $K = ?$.

Tab. 4. Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2(OH:OH = 1:4)$.

11·6	0·15	0·0000016
23·2	0·26	0·0000024
46·4	0·58	0·0000059
92·8	1·94	0·000026

$\mu_\infty = 356$. $K = ?$.

[1]) Berl. Ber. **11**, 713.

Alle drei Dioxybenzole zeigen einen dem Phenol ähnlichen Verlauf der Konstanten; sie scheinen die Leitfähigkeit des Wassers gegen jenes nicht wesentlich zu erhöhen. Auch der Monomethyläther des Brenzkatechins, das Guajacol, schliesst sich eng an die bisher gemessenen Körper an, wie folgende Zahlen beweisen:

Tab. 5. Guajacol, $C_6H_4(OCH_3)(OH)(OCH_3 : OH = 1:2)$.

v	μ_v	$100\,k$
23·7	0·36	0·0000044
47·3	0·62	0·0000065
94·6	1·09	0·0000099
189·2	2·03	0·000017

$\mu_\infty = 356$. $K = ?$.

Phloroglucin, Pyrogallol. Ein gutes Präparat des ersteren wurde mir von Herrn Dr. J. Wagner freundlichst mitgeteilt, Pyrogallol erhielt ich in reinem Zustande aus der chemischen Fabrik von H. König, hier.

Tab. 6. Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3(OH:OH:OH = 1:3:5)$.

v	μ_v	$100\,k$
16·7	0·38	0·0000065
33·4	0·59	0·0000083
66·8	0·87	0·0000090
133·6	1·74	0·000018

$\mu_\infty = 355$. $K = ?$.

Tab. 7. Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3(OH:OH:OH = 1:2:3)$.

56	0·60	0·0000051
112	1·12	0·0000097
224	1·88	0·000013
448	3·12	0·000017

$\mu_\infty = 355$. $K = ?$.

Die Trioxybenzole zeigen ebenfalls keinen nennenswerten Unterschied gegen die vorher untersuchten Säuren.

Aus den bisher angeführten Messungen lassen sich weder auch nur annähernde Werte für K ermitteln, noch ergeben dieselben hinsichtlich der Zusammensetzung und Konstitution der Verbindungen irgend welche Gesetzmässigkeiten; wie es scheint, sind alle Oxybenzole in wässeriger Lösung ziemlich gleich schwache Säuren.

Anders gestaltet sich die Sache durch Anlagerung von Alkylgruppen an den Benzolkern.

Kresole. Eine Bräunung oder Gelbfärbung war auch nach längerer Berührung mit den Platinelektroden bei den Kresolen nicht mehr zu bemerken, weshalb die Verdünnungen in der gewöhnlichen Weise (mittelst zweier Pipetten) hergestellt werden konnten. Es ergaben:

Tab. 8. *o*-Kresol, $C_6H_4(CH_3)(OH)(CH_3:OH=1:2)$.

v	μ_v	$100k$
19·34	0·325	0·0000042
38·68	0·46	0·0000043

$\mu_\infty = 356$. $K = 0·0000042$.

Tab. 9. *m*-Kresol, $C_6H_4(CH_3)(OH)(CH_3:OH=1:3)$.

20	0·20	0·0000017
40	0·29	0·0000017
80	0·45	0·0000020
160	0·79	0·0000031

$\mu_\infty = 356$. $K = 0·0000017$.

Tab. 10. *p*-Kresol, $C_6H_4(CH_3)(OH)(CH_3:OH=1:4)$.

14·4	0·14	0·0000011
28·8	0·20	0·0000011
57·6	0·30	0·0000012
115·2	0·48	0·0000016

$\mu_\infty = 356$. $K = 0·0000011$.

Wie vorstehende Zahlen beweisen, lassen sich bei den Kresolen sehr wohl Konstanten erzielen, ein verhältnismässig langsames Ansteigen derselben ist allerdings immer noch vorhanden. Leider war es mir unmöglich, die Messungen zu höheren Verdünnungsgraden fortzuführen, da hierbei allzugrosse Widerstände gestöpselt werden mussten (6000—8000 Ohm), hierdurch aber ein scharfes Einstellen auf der Brücke unmöglich wird. Die ersten Werte für K sind die wahrscheinlichsten. Von einer Fixierung der Verhältnisse sehe ich vorläufig ab, wegen der Unsicherheit der erhaltenen Zahlen an sich, möchte aber wenigstens darauf hingewiesen haben, dass sie im allgemeinen ähnlich wie bei den Toluylsäuren liegen. In beiden Fällen nämlich ist die Orthoverbindung die stärkste, während die Meta- und Paraverbindungen 2—3mal schwächer und unter einander annähernd gleich sind:

Toluylsäuren (W. O.).	Kresole.
o-Toluylsäure: $K = 0·0120$	*o*-Kresol: $K = 0·0000042$
m-Toluylsäure: $K = 0·00514$	*m*-Kresol: $K = 0·0000017$
p-Toluylsäure: $K = 0·00515$	*p*-Kresol: $K = 0·0000011$

Isobutylphenol. Ein sehr schönes und reines Präparat dieses Körpers — von Herrn Prof. Stohmann — ergab folgende Zahlen:

Tab. 11. Isobutylphenol, $C_6H_4(C_4H_9)(OH) = 1:2$.

v	μ_v	$100k$
328	3·32	0·000026
656	4·68	0·000027
1312	6·69	0·000027

$\mu_\infty = 356$. $K = 0·000027$.

Wurden durch Anlagerung einer Methylgruppe an den Benzolkern die Werte für K schon grösser und vor allem konstanter, so bringt eine Isobutylgruppe unter gleichen Bedingungen eine noch viel stärkere Wirkung hervor; die Konstante ist gegen die beim *o*-Kresol erhaltene ($K = 0{\cdot}0000042$) um das 6—7fache gestiegen und ändert sich auch bis zu den höchsten Verdünnungen nicht mehr. Leider fehlt meines Wissens bis jetzt eine Messung an der korrespondierenden *o*-Isobutylbenzoësäure zum Vergleiche.

Tab. 12. *m*-Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2(OH) = 1:3:4$.

v	μ_v	$100\,k$
72	0·18	0·0000035
144	0·45	0·0000032
288	0·93	0·0000024

$\mu_\infty = 355$. $K = 0{\cdot}0000035$(?).

Die Konstante nimmt ziemlich rasch ab, ein Zeichen, dass die Substanz noch fremde Körper beigemengt enthält, die durch Fraktionieren nicht zu entfernen waren. Ich nehme den ersten Wert als den wahrscheinlichsten an; derselbe zeigt, dass durch Eintritt einer weiteren Methylgruppe *m*-Kresol ($K = 0{\cdot}0000017$) noch einmal so stark geworden ist.

Tab. 13. Orcin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2 = 1:3:5$.

v	μ_v	$100\,k$
26	0·10	0·00000026
52	0·22	0·00000074
104	0·48	0·0000017
208	0·92	0·0000032

$\mu_\infty = 355$. $K = ?$

Abweichend von den Kresolen giebt Orcin keine Konstante, wahrscheinlich, weil die CH_3-Gruppe zu beiden Hydroxylgruppen in der Metastellung steht, diese aber erfahrungsmässig mit wenigen Ausnahmen die des geringsten Einflusses ist.

Höhermolekulare Phenole konnte ich nicht untersuchen wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, doch liegt die Vermutung nahe, dass die meisten bei genügender Reinheit ähnlich wie Isobutylphenol recht gute Konstanten geben würden. Vielleicht lassen sich solche Messungen vornehmen, wenn es sich bestätigt, dass auch in schwach alkoholischer Lösung die hier benutzte Methode der Affinitätsbestimmung anwendbar ist.

B. Substitutionsprodukte der Phenole.

Während sich die Oxybenzole durchweg als sehr schwache Säuren erweisen, wird ihr saurer Charakter, wie bei den Benzoësäuren, erheb-

lich gestärkt durch den Eintritt acider Gruppen (*Cl*, NO_2 etc.) in den Benzolkern. Um auch diese Verhältnisse untersuchen zu können, habe ich Halogen- Nitro- etc. Substitutionsprodukte ein- und mehrbasischer Phenole in grösserer Anzahl selbst dargestellt, nähere Angaben finden sich bei den betreffenden Tabellen. Mit einiger Übung liess sich das Volumen durch Titration mit Phenolphtaleïn und Barytwasser fast stets bequem ermitteln, selbst das stark gefärbte Dinitrohydrochinon ergab genügend übereinstimmende Resultate.

Chlorphenole. Von diesen habe ich Ortho- und Parachlorphenol untersucht. Ich erhielt sie durch Chlorieren von geschmolzenem Phenol nach den Angaben von Faust und Müller[1]) und nachherige sorgfältige Fraktionierung. Beide Säuren erstarrten nach längerem Stehen im Kältegemisch, konnten daher als genügend rein angesehen werden. Leider schlugen auch hier alle Versuche einer Titration fehl.

Tab. 14. *o*-Chlorphenol, $C_6H_4(OH)Cl = 1:2$.

v	μ_v	$100k$
40·6	0·43	0·0000036
81·2	0·61	0·0000036
162·4	0·93	0·0000042
324·8	1·58	0·0000061

$\mu_\infty = 356$. $K = 0·0000036$.

Tab. 15. *p*-Chlorphenol, $C_6H_4(OH)Cl = 1:4$.

64	0·41	0·0000021
128	0·66	0·0000026
256	1·22	0·0000046
512	2·26	0·0000079

$\mu_\infty = 356$. $K = 0·0000021$.

Die Chlorphenole sind sehr schwache Säuren, auch bei ihnen macht sich — jedenfalls aus den früher erwähnten Ursachen — ein Ansteigen der Konstanten bemerkbar. Chlor wirkt an Orthostelle stärker, als von der Parastelle aus, ebenso wie bei den Chlorbenzoësäuren, doch ist der Unterschied bei letzteren ein bedeutend grösserer:

(W. O.) { *o*-Chlorbenzoësäure $K = 0·132$ — *o*-Chlorphenol $K = 0·0000036$
{ *p*-Chlorbenzoësäure $K = 0·0093$ — *p*-Chlorphenol $K = 0·0000021$

Di- und Trichlorphenole etc. sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser zur Untersuchung nicht geeignet.

Nitrophenole. Ortho- und Paranitrophenol stellte ich in der gewöhnlichen Weise durch Nitrieren von Phenol und Destillieren mit Wasserdampf dar; beide wurden mehrfach umkrystallisiert, ersteres aus

[1]) Annalen **173**, 303.

viel Wasser, letzteres vorher noch aus verdünnter Salzsäure. Metanitrophenol gewann ich in grösserer Menge aus Metanitranilin, teilweise nach der Methode von Bantlin,[1]) mit reichlicherer Ausbeute aber nach einem etwas modifizierten Verfahren von Altschul.[2]) Indessen bekam ich auch bei sorgfältigstem Arbeiten ein Präparat, welches allerdings den richtigen Schmelzpunkt von 96° zeigte, aber durch braune Schmieren noch ziemlich stark verunreinigt war. Diese liessen sich am leichtesten entfernen nach der Vorschrift von Henriques[3]) durch Lösen der Substanz in verdünnter Salzsäure (1:1) bei Siedehitze, Abkühlen auf ca. 50° und Filtrieren. Metanitrophenol krystallisierte alsdann aus dem klaren Filtrat in schneeweissen Täfelchen und wurde zum grössten Teil auf Dinitrophenole verarbeitet (siehe weiter unten). Um ein zur Messung taugliches Präparat desselben zu erhalten, löste ich einen kleinen Teil der Krystalle in Äther, entfernte durch oftmaliges Ausschütteln mit wenig Wasser die anhängende Salzsäure, trocknete mit Chlorcalcium und verdunstete den Äther im Exsiccator.

Messungen der drei Nitrophenole, sowie eines Dinitrophenols (α) und der Pikrinsäure hat W. Ostwald schon früher veröffentlicht,[4]) bei dieser Gelegenheit auch erwähnt, dass sich Metanitrophenol im Gegensatz zu seinen beiden Isomeren nicht mit Barytwasser und Phenolphtaleïn titrieren lässt. Ich habe die Bestimmungen wiederholt und führe sie mit an, weil die älteren Messungen auf andere als die jetzt üblichen Grenzwerte der Leitfähigkeit bezogen sind, auch eine Berechnung von Affinitätskonstanten damals noch ein ungelöstes Problem war.

Bei Metanitrophenol wurde v durch Lösen einer gewogenen Menge in einem bestimmten Volum Wasser normiert.

Tab. 16. *o*-Nitrophenol, $C_6H_4(OH)(NO_2) = 1:2$.

v	μ_v	$100k$
250	4·09	0·000043
500	5·14	0·000043
1000	7·24	0·000041
2000	10·30	0·000044

$\mu_\infty = 355$. $K = 0{\cdot}000043$.

Tab. 17. *m*-Nitrophenol, $C_6H_4(OH)NO_2 = 1:3$.

128·1	1·20	0·0000090
256·2	1·68	0·0000088
512·4	2·41	0·0000090
1024·8	3·40	0·0000090

$\mu_\infty = 355$. $K = 0{\cdot}0000089$.

[1]) Berl. Ber. **11**, 2100. [2]) Altschul, Über Oxychinolinkarbonsäuren.
[3]) Annalen **215**, 323. [4]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 353.

Tab. 18. *p*-Nitrophenol, $C_6H_4(OH)NO_2 = 1:4$.

v	μ_v	$100k$
35·6	0·75	0·000012
71·2	1·04	0·000012
142·4	1·45	0·000012
284·8	2·13	0·000013
569·6	3·01	0·000013

$\mu_\infty = 355$. $K = 0{\cdot}000012$.

Alle Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen konstant; Orthonitrophenol zeigt den höchsten, es ist ca. 5mal stärker, als Metanitrophenol, und 3·6mal stärker, als Paranitrophenol, letzteres hat eine 1·4mal grössere Konstante, als Metanitrophenol. Wie schon Ostwald betonte, herrschen bei den Nitrobenzoësäuren ähnliche Verhältnisse, nur wirkt dort die Nitrogruppe in der Orthostelle gegen die der Parastelle bedeutend stärker, als bei den Phenolen, wahrscheinlich wegen der Nähe der an sich schon stark negativen Karboxylgruppe:

Nitrobenzoësäuren (W. O.).	Nitrophenole.
o-Nitrobenzoësäure $K = 0{\cdot}616$	*o*-Nitrophenol $K = 0{\cdot}000043$
m-Nitrobenzoësäure $K = 0{\cdot}0345$	*m*-Nitrophenol $K = 0{\cdot}0000089$
p-Nitrobenzoësäure $K = 0{\cdot}0396$	*p*-Nitrophenol $K = 0{\cdot}000012$

Eine weitere Analogie mit den substituierten Benzoësäuren ergiebt sich aus dem Umstand, dass auch bei den Phenolen die Nitrogruppe viel negativer wirkt, als wie Chlor: z. B.

o-Chlorphenol $K = 0{\cdot}0000036$. *o*-Nitrophenol $K = 0{\cdot}000043$.

Dinitrophenole. Von den fünf bekannten Dinitrophenolen habe ich das „gewöhnliche" (α-) von der Stellung 1:2:4 aus Paranitrophenol durch Erhitzen mit Salpetersäure dargestellt[1]) und durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.[2]) Das β- (= 1:2:6) Dinitrophenol gewann ich neben etwas α-Dinitrophenol nach den Angaben von Hübner und Schneider[3]) durch Erhitzen von Orthonitrophenol mit etwas mehr als ebensoviel konzentrierter Salpetersäure. Das Produkt wurde abgekühlt, mit eiskaltem Wasser gewaschen, hierauf im Dampfstrome destilliert, um die letzten Reste nicht angegriffenen Orthonitrophenols zu entfernen, und die trockenen Barytsalze wiederholt mit 90prozentigem Alkohol ausgekocht: das darin unlösliche 1:2:6-Dinitrophenolbaryum gab dann nach Zusatz von Salzsäure beim Ausäthern die freie Säure. Die übrigen drei Isomeren endlich entstehen beim Nitrieren von Meta-

[1]) Körner, Kekulés Lehrbuch der organ. Chemie **3**, 42.
[2]) Kolbe, Annalen **147**, 67.
[3]) Annalen **167**, 100.

nitrophenol. Ich verfuhr nach den Vorschriften von Bantlin[1]) und Henriques;[2]) die Trennung des Gemisches geschah zuerst durch Destillieren mit Wasserdampf, wodurch das flüchtige γ- (= 1:3:6) Dinitrophenol rein erhalten wird; δ- (= 1:3:4) und ε- (= 1:2:3) Dinitrophenol wurden von einander geschieden durch Kochen ihrer Barytsalze mit 95prozentigem Alkohol, in welchem das δ-Salz löslich ist, das ε-Salz dagegen nicht.

α- und γ-Dinitrophenol waren nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser vollkommen rein, die übrigen Verbindungen dagegen gaben erst nach oftmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol übereinstimmende Zahlen.

Tab. 19. α-Dinitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 = 1:2:4$.

v	μ_v	$100k$
172·6	39·17	0·0080
345·2	53·93	0·0080
690·4	74·47	0·0081
1380·8	101·0	0·0082

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}0080$

Tab. 20. β-Dinitrophenol $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 = 1:2:6$.

157·3	53·96	0·0174
314·6	73·42	0·0172
629·2	99·93	0·0176
1258·4	131·2	0·0173

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}0174$.

Tab. 21. γ-Dinitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 = 1:3:6$.

498·6	20·0	0·00070
997·2	28·23	0·00069
1994·4	39·32	0·00070

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}00070$.

Tab. 22. δ-Dinitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 = 1:3:4$.

187	9·30	0·00037
374	12·89	0·00037
748	18·94	0·00040
1496	27·04	0·00042

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}00037$.

Tab. 23. ε-Dinitrophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)_2 = 1:2:3$.

109·5	12·79	0·0012
219	17·83	0·0012
438	25·13	0·0012
876	38·00	0·0013

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}0012$.

[1]) Berl. Ber. **11**, 2102.
[2]) Annalen **215**, 324.

Wie man erwarten musste, ist 1:2:6-(β-)Dinitrophenol bei weitem am stärksten ($K=0{\cdot}0174$); durch den Eintritt einer zweiten Nitrogruppe an Orthostelle ist also die Konstante des Orthonitrophenols ($K=0{\cdot}000043$) auf den mehr als 400fachen Wert gestiegen. Dann folgt das 1:2:4 (α-) Dinitrophenol mit $K=0{\cdot}0080$; es entsteht aus dem Paranitrophenol ($K=0{\cdot}000012$) durch Eintritt einer Orthonitrogruppe, hierbei ergiebt sich demnach sogar eine Zunahme des Leitvermögens um das 666fache.

Von den drei durch Nitrierung von Metanitrophenol ($K=0{\cdot}0000089$) entstehenden Dinitrophenolen ist in Übereinstimmung mit der Theorie dasjenige von der 1:2:3-(ε-)Stellung das stärkste ($K=0{\cdot}0012$); der Eintritt der Orthonitrogruppe ruft hier eine Steigerung der Leitfähigkeit um das 133fache hervor, an der sechsten Stelle dagegen — in der 1:3:6 (γ)-Verbindung — nur mehr eine solche um das 78fache. Am allerschwächsten von den Isomeren ist das δ-(1:3:4)Dinitrophenol, mit dem Eintritt der Paranitrogruppe in Metanitrophenol ist ein Anwachsen der Konstanten nur um das 41fache verbunden.

Ein sechstes mögliches Dinitrophenol von der Stellung 1:3:5 müsste, wie leicht einzusehen, einen noch kleineren Wert geben, als die 1:3:4-Verbindung; derselbe dürfte zu dem des 1:3:6-Derivates annähernd in demselben Verhältnis stehen, wie die Konstante des Metanitrophenols ($K=0{\cdot}0000089$) zu der des Orthonitrophenols ($K=0{\cdot}000043$) und deshalb $K=0{\cdot}00015$ kaum überschreiten.

Nicht unerwähnt mag bleiben, dass schon früher Post und Mertens einige Nitrophenole (Ortho-, Paranitrophenol, α- und β-Dinitrophenol, Pikrinsäure) auf ihre relative Stärke untersucht haben,[1]) indem sie die Menge Kohlensäure ermittelten, welche durch jene Säuren aus einer gleichen Menge kohlensauren Baryts unter sonst gleichen Bedingungen ausgetrieben wurde. Während sie aber die Verhältnisse für die übrigen Körper annähernd richtig angeben, kommen sie bei den Dinitrophenolen zu dem Resultat, dass die α-Verbindung stärker als die β-Verbindung sei, was nach den obigen Darlegungen mit Sicherheit als falsch bezeichnet werden kann.

Mit Karbonsäuren verglichen zeigt sich 1:2:6-Dinitrophenol ($K=0{\cdot}0174$) beinahe 10mal stärker als Essigsäure ($K=0{\cdot}00180$) und fast 3mal so stark, wie Benzoësäure ($K=0{\cdot}0060$), das 1:2:4-Dinitrophenol dagegen, dessen Konstante $K=0{\cdot}0080$ beträgt, 4·4-, bezw. 1·3mal so stark, als jene Karbonsäuren.

[1]) Berl. Ber. 8, 1552.

Von den Trinitrophenolen habe ich nur Pikrinsäure (1:2:4:6) untersuchen können; das in der gewöhnlichen Weise dargestellte und sorgfältig gereinigte Präparat ergab:

Tab. 24. Pikrinsäure, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3 = 1:2:4:6$.

v	μ_v	$100k$
142·5	338·1	—
285	343·1	—
570	346·6	—
1140	348·2	—

$\mu_\infty = 352$. $K = ?$

Schon Ostwald hat darauf hingewiesen,[1]) dass Pikrinsäure den stärksten Säuren sehr nahe kommt; in der That ist dieselbe schon bei schwachen Verdünnungen so stark dissociiert, dass eine Berechnung der Konstanten unmöglich wird.

Durch teilweise Reduktion entsteht aus dem 1:2:4-Dinitrophenol das Orthoamidoparanitrophenol; eine Probe desselben wurde mir aus der Sammlung des hiesigen physikalisch-chemischen Institutes zur Verfügung gestellt. Bei der Titration mit Phenolphtaleïn liessen sich wegen der intensiven Farbe des Amidokörpers selbst nur schlechte Resultate erzielen, v musste also auch hier durch Wägung bestimmt werden. Die Messung ergab:

Tab. 25. o-NH_2 p-NO_2-Phenol $C_6H_3(OH)(NH_2)(NO_2) = 1:2:4$.

v	μ_v	$100\,k$
202·5	2·59	0·000026
405	3·54	0·000025
810	5·22	0·000027

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}000026$.

Durch den Austausch der Orthonitro- gegen die Orthoamidogruppe ist die Konstante 308mal kleiner geworden, als die des 1:2:4-Dinitrophenols ($K = 0{\cdot}0080$), merkwürdigerweise aber immer noch 2·2mal so gross geblieben, als wie diejenige des Paranitrophenols ($K = 0{\cdot}000012$). Es scheint also hier die Orthoamidogruppe, entgegen ihrem sonst ausgesprochen basischen Charakter, eine Zunahme der sauren Eigenschaften zu verursachen. Ähnliches fand Ostwald bei der Metaamidobenzoësäure, dieselbe leitet ebenfalls besser als ihre Stammsubstanz:

Benzoësäure $K = 0{\cdot}0060$. m-Amidobenzoësäure $K =$ ca. $0{\cdot}009$.

Eine Erklärung für diese auffallende Erscheinung ist bis jetzt noch nicht gefunden.

Durch Chlorieren von Phenol selbst entstehen immer noch ziemlich schwache Säuren, führt man dagegen in Paranitrophenol ein oder zwei

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **32**, 354.

Chloratome ein, so resultieren verhältnismässig starke Säuren. Nach der eleganten Methode von Kollrepp[1]) stellte ich Orthochlor- und Dichlorparanitrophenol dar durch Lösen von Paranitrophenol in Salzsäure im starkwandigen Kolben und Eintragen einer Lösung von chlorsaurem Kali mittels Tropftrichters, nachdem das Gefäss fast luftleer gepumpt war. Die Ausbeute fiel befriedigend aus, doch bedurfte es äusserst sorgfältiger Reinigungsoperationen, um die Chlornitrophenole vollständig frei von Salzsäure zu erhalten.

Tab. 26. Orthochlorparanitrophenol, $C_6H_3(OH)ClNO_2 = 1:2:4$.

v	μ_v	$100k$
345·2	78·6	0·018
690·4	104·2	0·018
1380·8	137·1	0·018

$\mu_\infty = 354$. $K = 0·018$.

Tab. 27. Dichlorparanitrophenol, $C_6H_2(OH)ClNO_2Cl = 1:2:4:6$.

374	84·1	0·020
748	113·9	0·021
1496	151·2	0·021

$\mu_\infty = 353$. $K = 0·021$.

Durch den Eintritt der Orthochlorgruppe steigt die Konstante des Paranitrophenols von 0·000012 auf 0·018, d. i. auf ihren 1500fachen Wert; für eine solche enorme Änderung des sauren Charakters einer Substanz durch Einführung eines einzigen Chloratoms dürften bis jetzt nur wenige Analoga aufgefunden sein. Indessen ist damit auch schon beinahe der höchste Grad der Steigerung erreicht, denn das zweite Orthochloratom vermag im Dichlorparanitrophenol ($K = 0·021$) nur noch eine Zunahme der Konstanten um das 1·2fache zu bewirken. Eine Wechselwirkung der einzelnen Substituenten untereinander, wie sie schon an verschiedenen Säuren beobachtet wurde, ist auch hier unverkennbar. Übrigens zeigen die korrespondierenden substituierten Benzoësäuren ein wesentlich verschiedenes Verhalten; die Konstante der Paranitrobenzoësäure wird durch den Eintritt der Orthochlorgruppe nur auf das 2·6fache erhöht:

Paranitrobenzoësäure	$K = 0·396$ (W. O.)
Orthochlorparanitrobenzoësäure	$K = 1·03$ (G. B.)

Zum Schluss habe ich noch einige Nitroprodukte von zweibasischen Phenolen untersucht.

Die beiden Mononitroresorcine stellte ich dar nach dem Verfahren von Weselsky und Benedikt,[2]) durch Behandeln einer ätherischen

[1]) Annalen **234**, 3. [2]) Wiener Monatshefte **1**, 887.

Lösung von Resorcin mit salpetrigesäurehaltiger Salpetersäure; das durch Lösen in Kalilauge von nebenher gebildeten Farbstoffen getrennte Gemisch beider Isomeren wurde nach Ansäuern der Lösung mit Wasserdampf destilliert, wobei das 1:2:3-Derivat überging. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol erhielt ich vollkommen reine Präparate; ihre Messung ergab:

Tab. 28. Flüchtiges Nitroresorcin, $C_6H_3(OH)(NO_2)(OH) = 1:2:3$.

v	μ_v	$100k$
299	21·26	0·0013
598	30·02	0·0013
1196	40·82	0·0013

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}0013$.

Tab. 29. Nichtflüchtiges Nitroresorcin, $C_6H_3(OH)(OH)(NO_2) = 1:3:4$.

120	3·94	0·00010
240	5·57	0·00011
480	8·19	0·00012
960	12·04	0·00012

$\mu_\infty = 354$. $K = 0{\cdot}00012$.

Beide leiten wie einbasische Säuren, das 1:2:3-Nitroresorcin ist fast 10mal stärker, als das 1:3:4-Derivat. Diese Verschiedenheit kann aber nur von einer ungleichen Entfernung der Nitrogruppe von der dissociierten Hydroxylgruppe herrühren und diese letztere keine andere sein, als die im Schema an erster Stelle angeführte, denn nur ihr gegenüber befinden sich die Nitrogruppen in verschiedener, nämlich in Ortho- bezw. Parastellung, der anderen an Metastelle stehenden Hydroxylgruppe gegenüber aber beide Nitrogruppen in Orthostellung.

Man kann die beiden Mononitroresorcine auch auffassen als die Metaoxyderivate von Ortho-, resp. Paranitrophenol. Es ergiebt sich bei einem Vergleiche der Konstanten, dass diejenige des Orthonitrophenols durch die Metahydroxylgruppe eine Steigerung um das 30fache, die des Paranitrophenols eine solche um das 10fache erfahren hat:

o-Nitrophenol: $K = 0{\cdot}000043$. 1:2:3-Nitroresorcin $K = 0{\cdot}0013$.
p-Nitrophenol: $K = 0{\cdot}000012$. 1:3:4-Nitroresorcin $K = 0{\cdot}00012$.

Während also, wie schon früher erwähnt, beim Phenol selbst der Eintritt der Hydroxylgruppe keine merkliche Änderung hervorbringt, macht sich in den Nitrophenolen ein ziemlich starker Einfluss derselben geltend (cfr. auch Dinitrohydrochinon).

Ausserdem habe ich noch ein Trinitroderivat des Resorcins untersucht, die Styphninsäure. Ich erhielt sie nach der Vorschrift von Merz und Zetter[1]) durch Lösen von Resorcin in konzentrierter Schwe-

[1]) Berl. Ber. **12**, 681, 2037.

felsäure und Behandeln des entstandenen Breies von Disulfonsäure erst mit verdünnter, dann mit konzentrierter und zuletzt mit rauchender Salpetersäure. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol war die Säure rein. Bei der Titration mit Barytwasser entsteht, wie bei den Mononitroresorcinen, das neutrale Salz, wie ich mich überzeugt habe; die Messung führte zu folgenden Zahlen:

Tab. 30. Styphninsäure, $C_6H(OH)(NO_2)(OH)(NO_2)(NO_2) = 1:2:3:4:5$.

v	μ_v	$100k$
101·4	333·2	—
202·8	337·7	—
405·6	345·2	—
811·2	349·7	—

$\mu_\infty = 351$. $K = ?$

Gleich den Mononitroresorcinen verhält sich auch das Trinitroresorcin bis zu den höchsten Verdünnungen als eine einbasische Säure, ist also nach dem Schema $H^2R'' = H + HR''$ dissociiert. Eine Konstante lässt sich indessen ebensowenig berechnen, wie bei der Pikrinsäure, da Styphninsäure ebenfalls von Anfang an weit über die Hälfte dissociiert ist. Welche von beiden Hydroxylgruppen ihren Wasserstoff als Jon abspaltet, lässt sich hier nicht mit Sicherheit sagen, da der Einfluss der drei Nitrogruppen in beiden Fällen stark genug sein kann, um eine Berechnung der Konstanten auszuschliessen.

Ein Dinitrohydrochinon ($OH:NO_2:OH:NO_2 = 1:2:4:6$) erhielt ich durch gütige Vermittelung des Herrn Prof. E. Beckmann hier von Herrn Prof. Nietzki in Basel. Seine Messung ergab:

Tab. 31. Dinitrohydrochinon, $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 = 1:2:4:6$.

v	μ_v	$100k$
200	40·12	0·0072
400	54·11	0·0069
800	74·77	0·0071
1600	105·3	0·0075

$\mu_\infty = 353$. $K = 0·0071$.

Die Werte für K bleiben bis $v = 800$ ziemlich konstant, um dann anzusteigen, was wohl bei der grossen Verdünnung dem Einfluss des Wassers zugeschrieben werden muss. Auffällig ist die Kleinheit der erhaltenen Konstanten, denn zunächst möchte man eine mindestens ebensogrosse Zahl erwarten, als wie beim 1:2:6-Dinitrophenol ($K = 0·0174$). Statt dessen wird aber noch nicht einmal ein halb so grosser Wert erreicht, es scheint also, als ob hier ähnlich wie bei Benzoësäure ($K = 0·0060$) und Paraoxybenzoësäure ($K = 0·00285$) durch die Hydroxylgruppe an vierter Stelle eine Schwächung der sauren Eigenschaften bewirkt würde,

während bei den Mononitroresorcinen (Tabelle 28 und 29) eine Zunahme der Konstanten gegen die des Ortho- beziehungsweise Paranitrophenols zu verzeichnen war.

II. Cyanamidoverbindungen.

Wie Drechsel, Mertens, Möller, Hebenstreit und andere Forscher gezeigt haben, können aus dem Cyanamid $CNNH_2$ durch Eintritt von Säureradikalen Körper der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix} CN \\ R' \end{matrix}\right\} NH$ entstehen, welche einen stark sauren Charakter besitzen, und in denen das durch Basen vertretbare Wasserstoffatom direkt mit Stickstoff verbunden ist, nämlich der Wasserstoff der Imidgruppe. Nun leitet das Cyanamid selbst, wie mir Herr Dr. Le Blanc privatim mitteilte, in wässeriger Lösung fast gar nicht, ebensowenig das Succinimid, in beiden Fällen sind also die an und für sich stark negativen Gruppen CN' und $C_2H_4(CO)_2''$ scheinbar noch nicht imstande, die basische Natur der Amido- resp. der Imidogruppe zu überwinden. Es musste von Interesse sein, auch an den durch Eintritt von Acetyl etc. resultierenden Säuren das Leitungsvermögen zu bestimmen und zu untersuchen, ob dieselben ebenso wie die substituierten Phenole dem Dissociationsgesetz Genüge leisten und Konstanten ergeben würden.

Durch die Güte des Herrn Prof. Dr. Drechsel hier erhielt ich eine Reihe von Originalpräparaten zur Untersuchung überlassen, die zumeist von den oben genannten Herren dargestellt waren und teils als freie Säuren direkt gemessen werden konnten, teils in Form von Silbersalzen mir übergeben wurden. Aus letzteren schied ich die freie Säure ab durch Fällen der in Äther suspendierten Silbersalze mit Schwefelwasserstoff, Filtrieren, Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus der Lösung mit Kohlensäure und Verdunsten im Exsiccator.

Mit Ausnahme des Lactocyanamids liessen sich alle Cyamide mit Barytwasser und Phenolphtaleïn glatt titrieren.

A. Cyanamide mit Carbonsäureresten.

Tab. 32. Acetylcyanamid, $\left.\begin{matrix} CH_2CO \\ CN \end{matrix}\right\} NH$.

v	μ_v	$100k$
24·8	21·32	0·015
49·6	29·46	0·016
99·2	40·83	0·015
198·4	54·42	0·015
396·8	76·29	0·015
793·6	102·2	0·015

$\mu_\infty = 354.$ $K = 0·015.$

Tab. 33. Butyrylcyanamid, $\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

v	μ_v	$100k$
35·9	20·70	0·0102
71·8	29·50	0·0106
143·6	41·82	0·0111
287·2	57·64	0·0112
574·4	78·72	0·0112
1148·8	105·60	0·0112

$\mu_\infty = 352.$ $K = 0{\cdot}0112.$

Tab. 34. Isovalerylcyanamid, $\left.\begin{matrix} C_4H_9CO \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

43·2	26·0	0·0138
86·4	36·3	0·0139
172·8	55·55	0·0141
345·6	72·3	0·0139
691·2	93·24	0·0140
1382·4	123·4	0·0139

$\mu_\infty = 350.$ $K = 0{\cdot}0139.$

Alle drei Säuren geben recht gute Konstanten, die des Butyrylcyamids nimmt erst bei einer Verdünnung von über 100 l ihren wahren Wert an.

Besonders auffällig ist die Höhe der gefundenen Zahlen; die Konstante des Acetylcyamids ist rund 9mal grösser, als die der Essigsäure, diejenige des Butyryl- und Isovalerylcyanamids aber 8- resp. 8·6mal höher, als diejenige der entsprechenden Fettsäuren:

(W. O.)	Essigsäure	$K = 0{\cdot}00180$	Acetylcyamid	$K = 0{\cdot}015$
	Buttersäure	$K = 0{\cdot}00144$	Butyrylcyamid	$K = 0{\cdot}0112$
	Isovaleriansäure	$K = 0{\cdot}00161$	Isovalerylcyamid	$K = 0{\cdot}0139$

Es scheint dies zu beweisen, dass schon durch die Cyangruppe allein, die sich auch sonst als stark negativ herausgestellt hat, die basische Natur des Stickstoffes mehr als kompensiert ist, wenn auch die Säure $CNNH_2$ noch als sehr schwach bezeichnet werden muss (Salze wie $CNNAg_2$, $CNNPb$ etc. sind in der That bekannt). Durch Eintritt von Acetyl zum Beispiel entsteht dann eine Säure, die stärker leitet als Essigsäure selbst. Übrigens hat sich auch die Blausäure bei der Bestimmung ihrer Leitfähigkeit als sehr schwach herausgestellt in Übereinstimmung mit der Thatsache, dass ihre Alkalisalze schon durch die Kohlensäure der Luft langsam zerlegt werden. Da man nun die Beobachtung gemacht hat, dass z. B. in den halogensubstituierten Essigsäuren eine Cyangruppe bei weitem am negativsten wirkt (die Konstante der Cyanessigsäure ist viel grösser, als die der analogen Chlorverbin-

dung), andrerseits aber wieder die Salzsäure zu den stärksten einbasischen Säuren gehört, so ist die geringe Leitfähigkeit der Blausäure in hohem Grade befremdlich. Ohne Zweifel weist dieselbe darauf hin, dass, mit einem einzigen Wasserstoffatom verbunden, dem Cyan bedeutend schwächer saure Eigenschaften zukommen, als unter gleichen Umständen dem Chlor, während in den entsprechenden substituierten Essigsäuren gerade das Umgekehrte der Fall ist. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten des Cyans kann gefunden werden in der Annahme, dass ihm eine Zwitternatur eigen ist, die vielleicht wieder mit einer verschiedenen Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zusammenhängt, so dass letzterer das eine Mal drei-, das andre Mal fünfwertig auftritt, je nach den Atomkomplexen, die ihm nahen. Im Cyanamid, besonders aber in den oben angeführten Säurecyanamiden, müsste hiernach das Cyan seine stärker negative Seite herauskehren, während die bei einigen ähnlichen Verbindungen (cf. Tab. 35, 39—42) erhaltenen kleinen Konstanten wieder auf das Gegenteil schliessen lassen.

Noch sei darauf hingewiesen, dass sich die drei Cyanamidoverbindungen unter einander genau so verhalten, wie die Fettsäuren, von denen sie derivieren. Es ist Acetylcyanamid 1·34mal stärker als Butyrylcyanamid, und 1·1mal so stark als wie Valerylcyanamid; Essigsäure übertrifft die Konstante der Butter- und Isovaleriansäure um das 1·25- resp. 1·12fache.

Tab. 35. Lactocyanamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_4(OH)CO \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

v	μ_v	$100k$
33·1	1·13	0·000030
66·2	1·30	0·000020
132·4	1·60	0·000016
264·8	2·15	0·000015

$\mu_\infty = 355.$ $K = 000030.$

Die Konstante nimmt erst rasch, dann langsamer ab, weil die Substanz in wässriger Lösung Cyanamid abspaltet; der erste Wert kommt daher der Wahrheit am nächsten.

Im Vergleiche mit den vorher mitgeteilten Messungen zeigt das Lactocyanamid ein ganz anormales Verhalten, seine Konstante ist ca. 460mal schwächer, als diejenige der Milchsäure ($K = 0·0138$) (W. O.). Der Fall steht indessen nicht vereinzelt da, auch die weiter unten angeführten Sulfonsäurecyanamide geben viel niedrigere Werte, als man bei der stark negativen Natur der eingetretenen Säurereste erwarten sollte. Während aber an schwefelhaltigen Elektrolyten auch noch anderweitig

unerwartete Abweichungen beobachtet wurden, steht man beim Lactocyanamid vor einem Rätsel, dessen befriedigende Lösung erst auf Grund von Messungen an einer grösseren Zahl ähnlicher Säuren möglich sein wird; die oben beregte Doppelnatur der Cyangruppe spielt jedenfalls auch hier eine entscheidende Rolle.

Tab. 36. Benzoylcyanamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

v	μ_v	$100k$
88	117·03	0·186
176	151·53	0·182
352	189·9	0·177
704	227·4	0·172
1408	263·1	0·170

$\mu_\infty = 354.$ $K = 0{\cdot}186.$

Die Konstante nimmt langsam ab, ein Zeichen, dass sich auch Benzoylcyanamid durch den Einfluss des Wassers langsam zersetzt, doch lässt sich mit ziemlicher Sicherheit $K = 0{\cdot}186$ als richtig angeben. Die Zunahme der Leitfähigkeit gegen die der Benzoësäure ($K = 0{\cdot}0060$) ist hier weit grösser, als bei den Fettsäureradikale enthaltenden Cyanamiden, sie beträgt das 31fache, wie denn überhaupt Benzoyl in manchen Fällen ein viel stärker negatives Radikal zu sein scheint, als man nach der verhältnismässig kleinen Konstanten der Benzoësäure schliessen müsste (s. w. u. Phenylglyoxylsäure).

Tab. 37. Cyanamidokohlensäureäther, $\left.\begin{matrix} C_2H_5OCO \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

v	μ_v	$100\,k$
49·6	50·8	0·049
99·2	67·6	0·047
198·4	93·2	0·048
396·8	122·7	0·047
793·6	157·7	0·047

$\mu_\infty = 352.$ $K = 0{\cdot}047.$

Die Gruppe C_2H_5OCO' kann aufgefasst werden als der Säurerest einer Oxy-Ameisensäure, deren Hydroxylwasserstoff durch C_2H_5 ersetzt ist. Da nun erfahrungsgemäss derartige „alkylierte Glycolsäuren" stärker leiten, als ihre Muttersubstanzen (z. B. Äthylglycolsäure: $K = 0{\cdot}0234$, Essigsäure: $K = 0{\cdot}00180$), so konnte man für den Cyanamidokohlensäureäther eine Konstante erwarten, die sowohl diejenige der Essigsäure, als auch diejenige der Ameisensäure ($K = 0{\cdot}00214$) an Wert bedeutend übertrifft. Die oben angeführten Messungen stehen mit dieser Überlegung im besten Einklange; die gefundene Zahl ist mehr als 3mal so gross, wie die Konstante der Essigsäure und 2·2mal grösser, als diejenige der Ameisensäure.

Bernsteinsäure giebt mit Cyanamid zwei verschiedene Verbindungen, das Succincyanamid und die Succincyaminsäure.

Tab. 38. Succincyanamid, $C_2H_4 < \begin{matrix} CN \\ CO \end{matrix} \Big\} NH$
$\begin{matrix} CO \\ CN \end{matrix} \Big\} NH.$

v	μ_v	$100k$
157·5	34·32	0·0067
315	39·27	0·0045
630	47·48	0·0043
1260	62·41	0·0040

$\mu_\infty = 350$. $K = 0{\cdot}0067$.

Tab. 39. Succincyaminsäure, $C_2H_4 < \begin{matrix} CN \\ CO \end{matrix} \Big\} NH$
$COOH$.

61·9	45·57	0·031
123·8	61·65	0·031
247·6	82·91	0·030
495·2	111·00	0·030
990·4	146·4	0·030

$\mu_\infty = 352$. $K = 0{\cdot}030$.

Beide leiten als einbasische Säuren, beim Succincyanamid verrät die Abnahme von K wiederum eine allmähliche Abspaltung von Cyanamid, es ist deshalb auch hier, weil jedenfalls der Wahrheit am nächsten kommend, der erste Wert gewählt worden.

Die Succincyaminsäure leitet ca. 4·5mal besser, als das Succincyanamid, dieses aber genau so gut, wie die Bernsteinsäure selbst ($K = 0{\cdot}00665$ W. O.). Mit dem Eintritt der aciden Gruppe $C_2H_4(CO)_2''$ in 2 Moleküle Cyanamid ist also nicht mehr eine Steigerung der Konstanten gegen die der Säure selbst verbunden, wie z. B. beim Acetylcyanamid, sondern das resultierende Cyanamid zeigt eine ebenso grosse Leitfähigkeit, d. h. die beiden Cyangruppen gleichen den basischen Einfluss der beiden Imidgruppen gerade aus. Für die Succincyaminsäure dagegen musste allein um der freien Karboxylgruppe willen eine grössere Konstante angenommen werden, wie dies auch durch die Messung bestätigt wird.

B. Cyanamide mit Sulfonsäureresten.

Wenn schon durch Einführung von Karbonsäureresten meistens eine recht ansehnliche Erhöhung des Säurecharakters im Cyanamid hervorgebracht wurde, so ist es wohl erklärlich, wenn ich angesichts der Thatsache, dass z. B. die Benzolsulfonsäuren für eine Berechnung der Konstanten zu stark sind und überhaupt erst durch Amidierung

in das Gebiet der Messbarkeit gelangen, den Cyanamiden mit Sulfonsäureresten von vornherein besonders stark saure Eigenschaften zuschrieb. Um so erstaunter war ich, als mich gleich der erste Versuch das Gegenteil lehrte; ich musste mich in der Folge überzeugen, dass die Sulfonsäurereste im Cyanamid durchweg eine weit geringere Erhöhung der Leitfähigkeit des letzteren erzielen, als Karbonsäureradikale, und bin geneigt, diese Erscheinung wie in früheren Fällen auf Rechnung einer verschiedenen Bindung im Cyan selbst zu setzen.

Nachstehend teile ich die Messungen an vier derartigen Verbindungen mit:

Tab. 40. Äthylsulfoncyanamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

v	μ_v	$100k$
104·4	9·55	0·00073
208·8	12·57	0·00064
417·6	16·63	0·00057
835·2	22·64	0·00054

$\mu_\infty = 350.$ $K = 0{\cdot}00073.$

Tab. 41. Benzolsulfoncyanamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

115	12·67	0·00130
230	18·70	0·00129
460	26·00	0·00127
920	36·58	0·00130

$\mu_\infty = 353.$ $K = 0{\cdot}00130.$

Benzolsulfoncyanamid giebt eine gute Konstante, während die der Äthylverbindung infolge von Zersetzung ziemlich rasch abnimmt; ersteres erweist sich als eine beinahe doppelt so starke Säure, doch erreicht es noch nicht einmal den Wert der Essigsäure.

Eigentümliche Resultate erhielt ich bei den α- und β-Naphtalinsulfoncyanamiden:

Tab. 42. α-Naphtalinsulfoncyanamid, $\left.\begin{matrix} {}^{\alpha}C_{10}H_7SO_2 \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

v	μ_v	$100\,k$
1950	57·71	0·00026
3900	76·40	0·00025

$\mu_\infty = 354.$ $K = 0{\cdot}00026$

Tab. 43. β-Naphtalinsulfoncyanamid, $\left.\begin{matrix} {}^{\beta}C_{10}H_7SO_2 \\ CN \end{matrix}\right\} NH.$

2368	113·23	0·0069
4736	135·14	0·0064

$\mu_\infty = 354.$ $K = 0{\cdot}0069$

Beide geben trotz der starken Verdünnung hinreichend genau stimmende Werte, merkwürdigerweise übertrifft aber die Konstante der β-

die der α-Verbindung um mehr als das 26fache. Da ein Irrtum hier ausgeschlossen scheint, ist diese Thatsache besonders merkwürdig, weil in Übereinstimmung mit der Theorie z. B. bei den Naphtoësäuren die α-Säure 3—4mal stärker gefunden wurde, als die β-Säure (α-Naphtoësäure $K = 0{\cdot}0204$ (G. B.), β-Naphtoësäure $K = 0{\cdot}00523$ s. w. u.). Wie bereits früher angedeutet, hat man schon öfters an Säuren mit einem oder mehreren Schwefelatomen Unregelmässigkeiten beobachtet und ist vor der Hand geneigt, eben in diesem Schwefelgehalt den Grund hierfür zu suchen. Indessen liegen bislang noch zu wenig Untersuchungen über diesen Gegenstand vor; bei den oben betonten Anomalien wirken vielleicht auch noch andere Faktoren mit, ich enthalte mich daher jedes weiteren Eingehens auf diese Verhältnisse.

Im Anschluss an die Cyanamidoverbindungen seien noch Messungen an der Cyanursäure mitgeteilt; das Präparat stammt gleichfalls von Herrn Prof. Drechsel.

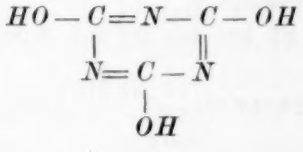
Tab. 44. Cyanursäure, $C_3N_3H_3O_3$.

v	μ_v	$100k$
130·7	2·44	0·000036
261·4	3·55	0·000038
522·8	4·95	0·000038
1045·6	7·00	0·000038

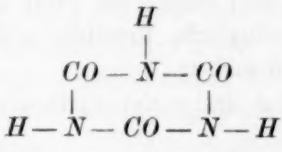
$\mu_\infty = 356$. $K = 0{\cdot}000038$.

Für die Cyanursäure sind zwei Konstitutionsformeln aufgestellt und beide durch chemische Thatsachen begründet worden:

I.



II.



Da gerade bei den Cyanderivaten vielfach „Umlagerungen“ auftreten, hat sich noch nicht mit Sicherheit eine Entscheidung treffen lassen. Man ist jetzt indessen geneigt, die Cyanursäure, entsprechend ihrer Bildung aus Harnstoff, aufzufassen als Trikarbimid (II), eine Ansicht, welche angesichts ihrer geringen Leitfähigkeit auch die richtige sein dürfte. Die Verbindung, welche an einem Komplexe von drei Cyangruppen drei Hydroxyle angelagert enthielte (I), müsste jedenfalls eine bedeutend grössere Konstante ergeben.

Allgemeines.

Fasst man die Resultate der bis jetzt mitgeteilten Messungen zusammen, so gelangt man zu folgenden Ergebnissen:

Die ein- und mehrwertigen Phenole sind alle ziemlich gleich schwache Säuren, es lassen sich bei denselben keine Konstanten erhalten. Anlagerung von Alkylgruppen an den Benzolkern steigert die Werte für K und führt in manchen Fällen sogar zur vollkommenen Konstanz derselben. Chlor allein vermag in den Phenolen keinen nennenswerten Einfluss auszuüben, dagegen sind die Nitro- und Dinitrophenole schon ziemlich starke Säuren, ihre Konstanten zeigen aufs deutlichste die Stellung der aciden Gruppen zur leitenden Hydroxylgruppe. Trinitroderivate liegen nicht mehr im Bereiche der Messbarkeit. Mononitroresorcine leiten vermöge der zweiten Hydroxylgruppe besser, als die entsprechenden Nitrophenole, aber als einbasische Säuren.

Von den Cyanamidoverbindungen sind diejenigen mit Karbonsäureresten stärker, als solche mit Sulfonsäureradikalen, die ersteren übertreffen sogar die entsprechenden Karbonsäuren selbst nicht unerheblich an Leitfähigkeit, vor allem aber scheinen die Säurecyamide der Dissociationsgleichung zu genügen, die Abnahme der Konstanten in einzelnen Fällen hat ihren Grund in der Unbeständigkeit der betreffenden Substanz in wässriger Lösung.

III. Anhang (Karbonsäuren).

Anhangsweise seien noch Affinitätsbestimmungen an einigen Karbonsäuren mitgeteilt. Die betreffenden Präparate waren im Laufe meiner anderweitigen Untersuchungen aus verschiedenen Laboratorien an das hiesige Institut behufs Messung eingesandt worden, und Herr Prof. Ostwald hatte die Güte, mir ihre Untersuchung anzuvertrauen.

β-Naphtoësäure nebst ihren Reduktionsprodukten.

Tab. 45. β-Naphtoësäure, $C_{10}H_7COOH$.

v	μ_v	$100k$
3400	120·2	0·00523

$\mu_\infty = 352$. $K = 0{\cdot}00523$.

Tab. 46. $\Delta 1,1$ — Dihydro-β-Naphtoësäure, $C_{10}H_9 — COOH$.

1795	72·23	0·00288
3590	97·28	0·00292

$\mu_\infty = 352$. $K = 0{\cdot}00290$.

Tab. 47. $\Delta 1,2$ — Dihydro-β-Naphtoësäure, $C_{10}H_9COOH$.

226·7	35·8	0·00509
453·4	49·86	0·00515
906·8	69·1	0·00520

$\mu_\infty = 352$. $K = 0{\cdot}00515$.

Tab. 48. Tetrahydro-β-Naphtoësäure, $C_{10}H_{11}COOH$.

v	μ_v	$100k$
205·8	23·86	0·00240
411·6	33·73	0·00246
823·2	47·13	0·00251
1646·4	65·14	0·00255

$\mu_\infty = 352$. $K = 0·0025$.

Die Präparate zu vorstehenden Messungen stammten aus dem Laboratorium des Herrn Prof. v. Baeyer in München und waren von vorzüglicher Reinheit. Leider besitzt besonders die β-Naphtoësäure eine so geringe Löslichkeit in Wasser (1:ca.32500), dass die bei ihr erhaltenen Resultate nur annähernde Gültigkeit haben können; dieselbe wurde auch schon einmal gemessen von G. Bethmann (l. c.), welcher ihre Konstante zu $K = 0·00678$ fand. Diese Zahl liegt indessen sicher zu hoch. Es kann dies durch mancherlei Ursachen hervorgerufen worden sein (verschiedene Beschaffenheit der Präparate, kleine Fehler in der Bestimmung von v, die sich bei der Schwerlöslichkeit der Säure in Wasser nicht ganz vermeiden lassen etc.). Während aber die Bethmannsche Zahl zu gross ist, scheint die von mir gefundene aus ähnlichen Ursachen etwas zu niedrig ausgefallen zu sein. Man kann nämlich die Konstante der β-Naphtoësäure annähernd berechnen aus den Werten ihrer Reduktionsprodukte. Durch successive Entziehung von Wasserstoff wird die Tetrahydrosäure ($K = 0·0025$) einmal um das 1·6fache ($\Delta 1$ — Dihydrosäure $K = 0·0029$) und, wenn zwei Wasserstoffatome an anderer Stelle entzogen werden, um das 2·06fache gestärkt ($\Delta 2$ — Dihydrosäure $K = 0·00515$). Durch Wegnahme aller vier Wasserstoffatome resultiert aber die β-Naphtoësäure selbst, ihre Konstante müsste also betragen $0·0025 \times 1·16 \times 2·06 = 0·0059$, das ist ca. 10% mehr als sie die Messung ergab. Stimmt nun auch das empirische Resultat nicht besonders gut mit dem durch Rechnung gefundenen, so steht doch so viel fest, dass der Bethmannsche Wert zu hoch liegt. β-Naphtoësäure leitet — wenn auch nur wenig — schwächer, als Benzoësäure ($K = 0·0060$), der in Meta- und Parastelle mit dem Benzolring verkettete, unzweifelhaft an sich negative Tetrolring drückt also die Konstante gegen die der Benzoësäure etwas herab, während er in der Ortho- und Metastellung (bei der α-Naphtoësäure) eine ziemlich beträchtliche Erhöhung hervorbringt ($K = 0·0204$).[1])

[1]) Vergleiche hierzu die Abhandlung von G. Bethmann, diese Zeitschr. 5, 399. 1890.

Auch an der Zimmtsäure (β-Phenylacrylsäure) ist durch das sonst stets negative Phenyl eine Abnahme der Konstanten gegen die der Acrylsäure beobachtet worden:

Acrylsäure	$K = 0{\cdot}0056$	(W. O.)
Zimmtsäure	$K = 0{\cdot}00355$	

während die Isozimmtsäure eine Zunahme aufweist ($K = 0{\cdot}0156$ s. w. u.).

Von Herrn Prof. Stohmann erhielt ich sehr schöne Proben von α-Thiophensäure und ihrem Tetrahydroderivat. Die erstere ist schon von W. Ostwald untersucht, doch zeigen die dort angeführten Werte für K infolge geringer Beimengungen der isomeren Verbindung eine langsame Abnahme, ich führe deshalb eine Neubestimmung mit an:

Tab. 49. α-Thiophensäure, $C_4H_3S-COOH$.

v	μ_v	$100k$
82·3	53·6	0·0320
164·6	73·7	0·0321
329·2	100·6	0·0330
658·4	132·7	0·0329
1316·8	171·0	0·0329

$\mu_\infty = 359$. $K = 0{\cdot}0329$.

Tab. 50. Tetrahydro-α-Thiophensäure, $C_4H_7S-COOH$.

17·7	15·25	0·0107
35·4	22·06	0·0113
70·8	30·92	0·0115
141·6	43·10	0·0115
283·2	59·46	0·0116
566·4	81·00	0·0115

$\mu_\infty = 359$. $K = 0{\cdot}0115$.

Beide Säuren nehmen anfangs noch etwas an Leitfähigkeit zu, um dann vollständig konstant zu bleiben, ein Beweis für die vorzügliche Reinheit der Präparate. Die Konstante der α-Thiophensäure liegt etwas höher, als die bei den älteren Messungen gefundene, und ist mehr als 5mal so gross, als die der Benzoësäure; durch Anlagerung von vier Wasserstoffatomen wird sie beinahe auf den dritten Teil ihres Wertes reduziert.

Phenylglyoxylsäure[1]) $C_6H_5COCOOH$ nebst Ketoxim[1]) $C_6H_5CNOHCOOH$.

Tab. 51. Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5COCOOH$.

v	μ_v	$100k$
29·1	252·6	6·11
58·2	281·7	6·70
116·4	300·5	—

[1]) Beide Säuren stammen von Prof. Hantzsch in Zürich.

v	μ_v	$100k$
232·8	314·0	—
465·6	319·0	—
931·2	325·7	—

$\mu_\infty = 354$. $K = 6 \cdot 11$ (?)

Tab. 52. Ketoxim der Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5CNOHCOOH$.

59	95·06	0·17
118	129·6	0·18
236	167·3	0·18
472	210·0	0·18
944	242·9	0·16

$\mu_\infty = 354$. $K = 0 \cdot 18$.

Vorstehende Messungen sollten die theoretisch interessante Frage entscheiden, ob die Oximidogruppe $"NOH$ weniger negativ wirke, als wie ein an gleicher Stelle substituiertes Sauerstoffatom. In der That müsste die Antwort, wollte man obige Resultate allein berücksichtigen, unbedingt bejahend ausfallen, denn die Phenylglyoxylsäure lässt kaum noch eine Berechnung von K zu, da sie schon bei kleinen Verdünnungsgraden weit über die Hälfte dissociiert ist; sie erweist sich ca. 4mal stärker, als ihr Oxim, die an Stelle des Karbonylsauerstoffatoms eintretende Oximidogruppe hat also eine beträchtliche Verminderung der sauren Eigenschaften hervorgerufen. Just das Gegenteil ergeben aber Messungen, welche G. Bethmann an Papaverin- und Pyropapaverinsäure und ihren Ketoximen angestellt hat, beide Male ist dort mit Eintritt der Oximgruppe eine ausserordentliche Steigerung des Säurecharakters verbunden. Mithin lässt sich obige Frage vor der Hand weder in dem einen noch anderen Sinne entscheiden, vielmehr dürften die nebenher spielenden Verhältnisse stets mit in Rechnung zu ziehen sein.

Was das Verhältnis der Phenylglyoxylsäure zu verwandten Stoffen angeht, so zeigt sich, dass die Phenylgruppe beim Eintritt in Glyoxylsäure ($K = 0 \cdot 0474$) (W. O.) eine ganz enorme Änderung der Konstanten hervorbringt, indem sie dieselbe auf den 140fachen Wert erhöht, während die Leitfähigkeit der Ameisensäure ($K = 0 \cdot 0214$) durch Substitution von Wasserstoff durch Benzoyl C_6H_5CO' über 300mal besser geworden ist. In der Phenylessigsäure ($K = 0 \cdot 00556$) dagegen vermag Phenyl gegen die Leitfähigkeit der Muttersubstanz (Essigsäure $K = 0 \cdot 00180$) nur eine Zunahme um das 3·1fache zu erzielen.

Isozimmtsäure. Eine Probe dieses kostbaren Körpers sandte Herr Prof. Liebermann zur Untersuchung ein; die Messung ergab:

Tab. 53. Isozimmtsäure, C_8H_7COOH.

v	μ_v	$100k$
50·06	29·77	0·0154
100·12	41·65	0·0156
200·24	57·51	0·0156
400·48	78·75	0·0157
800·96	105·6	0·0157

$\mu_\infty = 352$. $K = 0{\cdot}0156$.

Schon Ostwald wies bei Gelegenheit seiner Affinitätsbestimmungen an Zimmtsäure ($K = 0{\cdot}00355$) darauf hin, dass die Kleinheit der erhaltenen Konstanten gegen die der Acrylsäure ($K = 0{\cdot}0056$) am einfachsten zu erklären sei durch die Annahme von J. Wislicenus, dass noch eine zweite, mit der gewöhnlichen „räumlich" isomere Zimmtsäure existiere, welche sicher eine Vergrösserung der Konstanten aufweisen würde. Obige Messungen bestätigen dies in vollem Umfange, die Isozimmtsäure besitzt eine beinahe 3mal stärkere Leitfähigkeit, als Acrylsäure, gegen „gewöhnliche" Zimmtsäure beträgt der Faktor sogar 4. Beide Isomeren haben also ähnlich wie Fumar- und Maleïnsäure folgende Struktur:

I. II.

$$C_6H_5-C-H \qquad C_6H_5-C-H$$
$$\quad\quad\| \qquad\qquad\quad\|$$
$$H-C-COOH \qquad COOH-C-H.$$

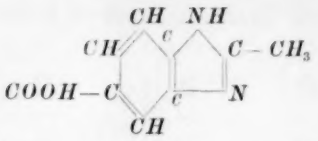
gewöhnl. Zimmtsäure $K = 0{\cdot}00355$. Isozimmtsäure $K = 0{\cdot}0156$.

Eine einleuchtende Erklärung für die durch Phenyl in I. verursachte Schwächung der Leitfähigkeit gegen die der Acrylsäure ist hiermit allerdings immer noch nicht gefunden, auffallend bleibt auch, dass die Konstante der Atropasäure ($K = 0{\cdot}143$ W. O.), welcher folgende Konstitution zukommt:

$$H-C-H$$
$$\quad\|$$
$$C_6H_5-C-COOH$$

gleichfalls kleiner ist, als die der Isozimmtsäure, obwohl sie die Phenylgruppe in α-Stelle, also an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthält, wie die Karboxylgruppe.

Von einbasischen Säuren wurde mir noch eine Säure übergeben, für welche der Erforscher derselben, Bamberger in München, folgende Konstitution annimmt:



Dieselbe ist also eine Mesomethylphenmiazolmonokarbonsäure. In ihrem chemischen Verhalten zeigt sie nur schwach saure Eigenschaften, womit ihre geringe Leitfähigkeit durchaus harmoniert:

Tab. 54. Mesomethylphenmiazolmonokarbonsäure, $C_8H_7N_2COOH$.

v	μ_v	$100k$
760·7	9·56	0·000100
1521·4	13·45	0·000101

$\mu_\infty = 350$. $K = 0{\cdot}000100$.

Die Säure ist 60mal schwächer als Benzoësäure und noch 5mal schwächer als Orthopyridinbenzoësäure ($K = 0{\cdot}00050$). Trotz der nach obiger Formel ziemlich weiten Entfernung der beiden Stickstoffatome vom Karboxyl machen erstere ihre stark basische Natur noch in hohem Grade geltend. Eine isomere Säure, deren Karboxyl näher am Miazolring angelagert ist, würde jedenfalls noch bedeutend schlechter leiten.

Von Dikarbonsäuren habe ich zuerst eine Säure untersucht, über deren Konstitution Herr Prof. Auwers in Heidelberg, der sie zur Messung einsandte, noch selbst im Zweifel war: „ihrer Bildung nach sollte sie Trimethylbernsteinsäure sein, während sie ihrem chemischen Verhalten nach sich als Dimethylglutarsäure charakterisiert." Mittels einer Affinitätsbestimmung konnte leicht konstatiert werden, dass Dimethylglutarsäure vorlag:

Tab. 55. Dimethylglutarsäure, $C_3H_4(CH_3)_2(COOH)_2$.

v	μ_v	$100k$
132	27·09	0·00483
264	38·39	0·00502
528	53·24	0·00507
1056	72·30	0·00506

$\mu_\infty = 353$. $K = 0{\cdot}00507$.

Die Konstante beziffert sich also auf rund $K = 0{\cdot}0051$. Ich gebe zunächst die Konstanten der bis jetzt untersuchten methylierten Bernstein- und Glutarsäuren:[1])

Methylbernsteinsäure	$K = 0{\cdot}0086$
asymm. Dimethylbernsteinsäure	$K = 0{\cdot}0082$

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 405.

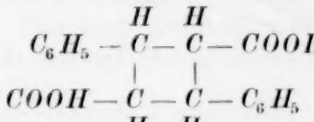
α-symmetr. Dimethylbernsteinsäure	$K = 0{\cdot}0122$
β-symmetr. Dimethylbernsteinsäure	$K = 0{\cdot}0204$
Tetramethylbernsteinsäure	$K = 0{\cdot}0314$
α-Methylglutarsäure	$K = 0{\cdot}0054$
α-symmetr. Dimethylglutarsäure	$K = 0{\cdot}0053$
β-symmetr. Dimethylglutarsäure	$K = 0{\cdot}0055$.

Da, wie Bethmann nachgewiesen hat, Methyl in Bernsteinsäuren stets die Konstante erhöht,[1]) so dürfte, wenn die untersuchte Substanz Trimethylbernsteinsäure wäre, ihre Affinitätsgrösse höchstens 0·0314 (Tetramethylbernsteinsäure) betragen, müsste aber mindestens höher liegen, als die bei der asymmetr. Dimethylbernsteinsäure ($K = 0{\cdot}0082$) gefundene Zahl.

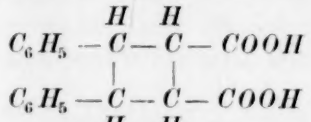
Die von mir erhaltene Konstante fällt aber nicht nur vollkommen ausserhalb dieses Gebietes, sondern reiht sich den Werten für die methylierten Glutarsäuren (s. o.) so eng an, dass über die Konstitution der zugehörigen Säure kein Zweifel obwalten kann. Es ist der eben mitgeteilte Fall einer von den vielen, in denen Konstitutionsfragen an Elektrolyten mittels des Leitvermögens rasch und sicher gelöst werden können. Nicht ganz so einfach liegen die Verhältnisse bei der

α- und γ-Truxillsäure, welche von S. Homans zur Messung eingesandt worden waren. Der Autor teilte selbst mit, dass es sich bei diesen beiden Isomeren „um eine relative Lage der Karboxylgruppen handelt, welche in der Chemie wahrscheinlich bis heute einzig dasteht."

Liebermann und Drory hatten folgende Formeln aufgestellt:



α-Truxillsäure.



γ-Truxillsäure.

Eine Molekulargewichtsbestimmung mittels der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze ergab:

Tab. 56.

v	μ_v (α-Säure)	μ_v (γ-Säure)
32	65·3	65·3
64	69·6	69·4
128	73·3	73·1
256	76·1	76·7
512	78·3	79·3
1024	81·9	82·9
	$\Delta = 16{\cdot}6$	$\Delta = 17{\cdot}6$

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 405.

Wenn auch die Werte etwas niedrig liegen, so ist doch an der zweibasischen Natur beider Säuren kein Zweifel gestattet; überdies führte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoultschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorher zu ganz demselben Resultat. — Die Affinitätskonstanten der Säuren stellten sich, wie folgt:

Tab. 57. α-Truxillsäure, $C_{16}H_{14}(COOH)_2$.

v	μ_v	$100k$
4332	144·46	0·00496
8664	196·18	0·00498

$\mu_\infty = 350$. $K = 0{\cdot}00497$.

Tab. 58. γ-Truxillsäure, $C_{16}H_{14}(COOH)_2$.

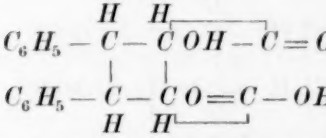
570	81·62	0·0108
1140	111·90	0·0105
2280	148·78	0·0101

$\mu_\infty = 350$. $K = 0{\cdot}0108$.

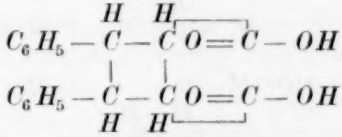
Die γ-Säure ist mehr als doppelt so stark, als wie die α-Säure, was entschieden zu Gunsten der Liebermann-Droryschen Formeln spricht.

Homans erklärt sich nun auf Grund verschiedener chemischer Thatsachen mit letzteren nicht einverstanden, er nimmt vielmehr an, dass in beiden Truxillsäuren die Karboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen, und erklärt den Unterschied des elektrischen Leitvermögens durch eine räumlich verschiedene Anordnung der Atome in den Karboxylgruppen selbst:

α-Säure:



γ-Säure:



Die Gründe, welche ihn hierzu veranlassen, hier näher zu erörtern, würde zu weit führen, Homans wird dieselben in einer demnächst erscheinenden Abhandlung selbst bis in alle Einzelheiten genau darlegen.

Vorstehende Arbeit wurde im hiesigen II. chemischen Laboratorium ausgeführt. Allen denjenigen Herren, welche dieselbe durch Überlassung von mehr oder weniger kostbaren Präparaten wesentlich förderten, vor allem aber meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, für das allezeit bewiesene freundliche Interesse und für stets bereitwilligst erteilte wertvolle Ratschläge sei hiermit nochmals mein herzlichster Dank abgestattet.

Leipzig, II. physikalisch-chemisches Laboratorium. August 1890.

Die isotonischen[1]) Koeffizienten und die roten Blutkörperchen.

Von

Dr. Phil. et Med. H. J. Hamburger

in Utrecht.

I. Der Einfluss chemischer Verbindungen auf Blutkörperchen im Zusammenhang mit ihren Molekulargewichten.

Fügt man in einem Reagensglase 2 ccm defibrinierten Rinderblutes zu einer etwa zehnfachen Quantität einer 1·04 prozentigen oder konzentrierteren Kali-Nitratlösung hinzu, so setzen die Blutkörperchen sich vollkommen zu Boden, während eine klare, fast farblose Flüssigkeit darüber stehen bleibt. Gewöhnlich kann man drei Schichten unterscheiden: 1. eine dichte, unterste, welche die meisten Blutkörperchen enthält, 2. eine scharf von der untersten getrennte Schicht mit sehr wenig Blutkörperchen und 3. eine fast farblose schwach hellgelbe Schicht, welche allmählich in die mittlere übergeht, mit Blutkörperchen, welche von jenen der mittleren Schicht mikroskopisch nicht zu unterscheiden sind. Allmählich sinkt die mittlere Schicht und geht gänzlich in die unterste auf, so dass schliesslich nur zwei scharf begrenzte Schichten übrig bleiben.

Führt man denselben Versuch mit Salpeterlösungen von 0·96 Prozent und weniger aus, so sieht man, dass nur zwei Schichten zu unterscheiden sind: nämlich eine untere, in welcher um so weniger rote Blutkörperchen vorkommen, je geringer die Konzentration der Salzlösung ist, und eine obere, welche in demselben Verhältnisse röter ist.

Nicht nur für Salpeter, sondern auch für andere Salze wurden zwei Konzentrationsgrenzen gesucht, eine, bei der die Blutkörperchen sich senken und eine farblose Flüssigkeit zurückbleibt, und eine, wobei die zurückbleibende Flüssigkeit eine rote Farbe zeigt. Jedesmal wurden 2 ccm Blut mit 20 ccm Salzlösung geschüttelt und das Gemisch sich selbst überlassen.

---

[1]) Pringsheims Jahrbücher f. wissensch. Botanik **14**, Heft 4. Auch diese Zeitschr. **2**, 420; **3**, 103.

In der folgenden Tabelle A sind unter I. einige der Salze genannt, welche Prof. Hugo de Vries für seine plasmolytische Methode benutzte[1]). Unter II findet man die Konzentrationen der Salzlösungen, in welchen die Blutkörperchen sich senken, ohne der darüber befindlichen Flüssigkeit Hämoglobin abzutreten; unter III die Konzentrationen der Salzlösungen, in denen die Blutkörperchen der darüber stehenden Flüssigkeit Hämoglobin abgegeben haben. Unter IV ist das Mittel von II und III berechnet, während unter V die Konzentrationen angeführt erscheinen, die nach den Versuchen von de Vries isotonisch sind.

Tabelle A.

I Stoffe	II Gehalt, wobei die Blutkörperchen in einer farblosen Flüssigkeit sich senken	III Gehalt, wobei die Blutkörperchen weniger vollkommen sich senken und die Flüssigkeit rot ist	IV Mittel	V Konzentrationen von mit 1.01 Proz. Salpeter isotonischen Lösungen (de Vries)
Kaliumnitrat	1·04 Proz.	0·96 Proz.	1 Proz.	1·01 Proz.
Chlornatrium	0·60 „	0·56 „	0·58 „	0·585 „
Kaliumsulfat	1·16 „	1·06 „	1·11 „	1·305 „
Rohrzucker	6·29 „	5·63 „	5·96 „	5·13 „
Kaliumacetat	1·072 „	1·003 „	1·03 „	0·98 „
Kaliumoxalat	1·27 „	1·18 „	1·225 „	1·245 „
Magnesiumsulfat (mit 7 aq)	3·52 „	3·26 „	3·39 „	3·69 „
Magnesiumsulfat (wasserfrei)	1·84 „	1·72 „	1·78 „	1·80 „
Chlorcalcium (geschmolzen)	0·853 „	0·794 „	0·823 „	0·832 „

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Ziffern unter IV und V im allgemeinen auf befriedigende Weise übereinstimmen, dass für Lösungen von Rohrzucker eine etwas höhere Konzentration als die unter V angegebene notwendig ist, um in dem beschriebenen Versuche eine ungefärbte obere Schicht zu erhalten, und dass Sulfas Kalicus und Sulfas magnesiae in entgegengesetztem Sinne eine geringe Abweichung zeigen.

Tabelle B giebt einen Überblick der Resultate, erhalten mit einigen Salzen, die Hugo de Vries nicht in seinen Untersuchungen aufgenommen hat. Die ersten vier Spalten haben die nämliche Bedeutung wie in Tabelle A. Die 5. Kolumne enthält die Durchschnitte der mehrgenannten Konzentrationsgrenzen, wie die auf S. 477 angegebenen Regeln sie voraussetzen.

[1]) Pringsheims Jahrbücher S. 512.

Dieser Voraussetzung nach wird die den Zahlen in Kolumne V entsprechende Konzentration der *KJ*-Lösung berechnet, wie folgt:

Das Molekulargewicht von KNO_3 ist 101; das von *KJ* ist 166. Da nun der isotonische Koeffizient des $KJ = 2 + 1 = 3$ jenem des KNO_3 gleich sein muss, so ist 1 Molekül *KJ* isotonisch mit 1 Molekül KNO_3, oder 166 Gewichtsteile *KJ* isotonisch mit 101 Gewichtsteilen KNO_3, oder endlich eine Jodkaliumlösung von 1·66 Prozent isotonisch mit einer Salpeterlösung von 1·01 Prozent.

Ebenso wird die Konzentration der Chlorbaryumsolution durch folgende Betrachtung abgeleitet: Das Molekulargewicht von $BaCl_2 + 2$ aq. ist 244. Da der isotonische Koeffizient von Chlorbaryum $= 0 + 2 \times 2 = 4$ ist, so sind 4 Moleküle $BaCl_2$ isotonisch mit 3 Molekülen KNO_3 oder $^3/_4 \times 244$ Gewichtsteile ($BaCl_2 + 2$ aq.) mit 101 Gewichtsteilen Kalisalpeter, und ist also endlich eine Lösung von 1·83 Prozent des krystallisierten Chlorbaryums isotonisch mit einer Salpeterlösung von 1·01 Prozent.

Auch in Tabelle B findet man, dass die berechneten und die gefundenen Ziffern gut übereinstimmen.

Tabelle B.

I	II	III	IV	V	
Stoffe	Gehalt, wobei die Blutkörperchen in einer farblosen Flüssigkeit sich senken	Gehalt, wobei die Blutkörperchen weniger vollkommen sich senken und die Flüssigkeit rot ist	Im Durchschnitt	Berechnet	mit Koeffizienten
Jodkalium	1·71 Proz.	1·57 Proz.	1·64 Proz.	1·66 Proz.	3
Jodnatrium	1·54 „	1·47 „	1·55 „	1·50 „	3
Bromkalium	1·22 „	1·13 „	1·17 „	1·19 „	3
Bromnatrium	1·06 „	0·98 „	1·02 „	1·03 „	3
Chlormagnesium (mit 7 aq.)	1·58 „	1·47 „	1·575 „	1·522 „	4
Chlorbaryum (mit 2 aq.)	1·87 „	1·75 „	1·81 „	1·83 „	4

Versuche, welche ausgeführt wurden, um zu ermitteln, inwieweit freie Säuren den Regeln der Isotonie folgen, führten nicht zum gewünschten Resultate. Gemische von defibriniertem Blute und Lösungen von Weinsteinsäure, Hippursäure und Zitronensäure in höheren und niedrigeren Konzentrationen färbten sich nach kürzerer oder längerer Zeit dunkelbraun und die Masse wurde körnig. Lösungen von Borsäure ebenso wie von $(NH_4)Cl$ entzogen bei jeder Konzentration den Blut-

körperchen ihren Farbstoff. Die Flüssigkeit blieb aber im Gegensatz zum Verhalten der obigen Säuren rot.

Auch Harnstoff und Glycerin bewirkten in jeder Konzentration Austreten von Hämoglobin.

Weiter stellte sich heraus, dass im allgemeinen Schweine-, Vögel-, Fisch- und Amphibienblut sich ganz ebenso verhält wie Rindsblut. Bei allen diesen Blutarten wurden die isotonischen Koeffizienten von de Vries wieder gefunden.

II. Bestimmung der wasseranziehenden Kraft (Osmotischer Spannung) von Lösungen mittels roter Blutkörperchen.

Zur Bestimmung der wasseranziehenden Kraft von Lösungen mittels roter Blutkörperchen kann man zwei Methoden anwenden: 1. eine mikroskopische, bei welcher man von der Plasmolyse von Froschblutkörperchen auf eine derartige Weise Gebrauch macht wie de Vries bei Pflanzenzellen, 2. eine makroskopische.

Die erste Methode, zwar für die Kenntnis des Froschblutkörperchens als solches von Interesse, ist verschiedener Gründe wegen nicht zu empfehlen für die Bestimmung der osmotischen Spannung von Lösungen[1]).

Bessere Resultate gewährt die makroskopische Methode, welche wir jetzt beschreiben werden. Wir wählen hierzu ein konkretes Beispiel:

Wir wollen die osmotische Spannung, die wasseranziehende Kraft von Pferdeblutserum bestimmen. Wie bekannt, besteht die hellgelb gefärbte Flüssigkeit hauptsächlich aus einer Lösung von Eiweiss, Chloriden und Phosphaten. Wir nehmen 6 Reagenzgläschen von gleicher Grösse und gleichem Durchschnitte und bringen in jedes 10 ccm des Serums; dann versetzen wir diese 10 ccm resp. mit 6, 6·5, 7, 7·5, 8 und 8·5 ccm Wasser, welche wir aus einer Bürette fliessen lassen. Weiter lassen wir in jedes dieser Gemische 4 Tropfen defibrinierten Blutes fallen, schütteln einen Augenblick und lassen dann die Reagierröhrchen, neben einander geordnet, ruhig stehen.

Jetzt nimmt man wieder 6 Reagenzgläschen, giesst in diese $\pm$ 10 ccm einer Kalisalpeterlösung von 0·98%, 0·97%, 0·96%, 0·95%, 0·94% und 0·93%, lässt in diese Lösungen 4 Tropfen defibrinierten Blutes fallen, schüttelt und lässt die Gemische ruhig stehen.

Was sieht man nun nach einigen Stunden (die Zahl der Stunden

[1]) Du Bois-Reymonds Archiv für Physiologie. Physiol. Abt. 1887, S. 33.

ist sehr verschieden nach der Blutart)? Dass die Blutkörperchen sich gesenkt haben und dass bei der ersten Versuchsreihe die blutkörperchenfreie Flüssigkeit keine rote Nüance zeigte in den Röhrchen, in welche 6, 6·5 und 7 ccm Wasser gebracht waren, aber dass dies wohl der Fall war in den Röhrchen, in welche 7·5, 8 und 8·5 Wasser gebracht waren. Hierbei muss noch bemerkt werden, dass im Röhrchen von 8 ccm Wasser die rote Nuance stärker ist als in dem von 7·5 und dass im Röhrchen mit 8·5 ccm Wasser die rote Farbe wieder kräftiger war als in dem Reagenzgläschen mit 8 ccm Wasser.

Studiert man nun auf dieselbe Weise die Salpeterlösungen, so ersieht man, dass im ersten Röhrchen (KNO_3 von 0·98 Prozent) die obere Flüssigkeit farblos ist, ebenso in dem von 0·97%, aber dass im 3., 4., 5. und 6. Röhrchen die obere Flüssigkeit rot ist, und zwar desto röter, je nachdem die Salpeterlösung schwächer.

Ein Gemisch von 10 ccm Serum und 7 ccm Wasser führt keinen Farbstoffaustritt aus den Blutkörperchen des defibrinierten Blutes herbei; ein Gemisch von 10 ccm Serum und 7·5 ccm wohl. Kalisalpeter von 0·97 Prozent veranlasst keinen Farbstoffaustritt aus den Körperchen desselben defibrinierten Blutes, Kalisalpeter von 0·96% wohl, deshalb entspricht ein Gemisch von 10 ccm Serum und $\frac{7+7\cdot5}{2}$ Wasser, in isotonischem Werte, einer Kalisalpeterlösung von $\frac{0\cdot97+0\cdot96}{2} = 0\cdot965\%$.

Das Serum als solches entspricht deshalb an isotonischem Wert einer Salpeterlösung höherer Konzentration und zwar einer $\frac{10+7\cdot25}{10} \times 0\cdot965 = 1\cdot66$ prozentigen. Auf diese Weise haben wir den Salpeterwert einer willkürlichen Flüssigkeit bestimmt. (Den Salpeterwert hat de Vries als Mass angenommen für die osmotische Spannung, oder was dasselbe ist, für das wasseranziehende Vermögen.)

Hierbei müssen noch einige Bemerkungen gemacht werden: 1. Wenn man gar keine Vorstellung von der Grösse der wasseranziehenden Kraft der Lösung hat, welche man untersuchen will, so fängt man an, beim Verdünnen mit Wasser grosse Sprünge zu nehmen. Später, wenn einmal zwei Grenzen gefunden sind, eine, bei welcher kein Farbstoff aus den Blutkörperchen tritt, und die andere, bei welcher dies wohl geschieht, kann man kleinere Differenzen interpolieren.

Setzt man z. B. den Fall, man wisse wenig von der osmotischen Spannung des oben erwähnten Serums, so würde man die folgende Reihe

machen können: Serum als solches; 10 Serum + 2 Wasser; 10 Serum + 4 Wasser, 10 Serum + 6 Wasser, 10 Serum + 8 Wasser, 10 Serum + 10 Wasser.

Es würde sich dann herausstellen, dass die Grenze lag zwischen 10 Serum + 6 Wasser und 10 Serum + 8 Wasser. Man könnte dann Lösungen zubereiten von 10 ccm Serum + 6·5 ccm Wasser, 10 Serum + 7 Wasser und 10 Serum + 7·5 Wasser, und wenn gewünscht, mit noch kleineren Differenzen; aber darüber sofort.

2) Es kann geschehen, dass die zu untersuchende Lösung als solche schon den Körperchen Farbstoff entzieht. In diesem Falle wird man zu einer bekannten Menge dieser Lösung steigende Voluma einer starken Salzsolution hinzufügen müssen, z. B. einer 2prozentigen KNO_3-Lösung. Man wird dann schliesslich ein Gemisch erhalten, in welches die Blutkörperchen keinen Farbstoff verlieren. Die Berechnung des wasseranziehenden Vermögens der ursprünglichen Lösung ist dann sehr einfach.

3) Es ist gleichgültig, welche Blutart man anwendet; natürlich muss man für beide Reihen dasselbe Blut anwenden.

Weiter vergesse man nicht, dass es bei der ausschliesslichen Anwendung des Blutes einer Tierspezies sogar nicht genügt, die Grenzen nur einmal zu bestimmen; denn bei verschiedenen Individuen derselben Spezies nimmt man Differenzen wahr. So findet man z. B. bei dem einen Pferde die gemeinten Grenzen 0·98 und 0·97 und bei einem anderen Pferde 0·95 und 0·94.

Blut, welches ein paar Tage alt ist, kann man noch ohne Gefahr anwenden.

Die oben beschriebene Methode zur Bestimmung der osmotischen Spannung (wasseranziehenden Kraft) von Lösungen, verdient, da, wo sie angewandt werden kann, den Vorzug vor der plasmolytischen Methode von de Vries:

1) Weil sie genauere Resultate giebt. Die Genauigkeit kann in gewissem Sinne nach Willkür erhöht werden. Man kann jedoch — wir kehren wieder einen Augenblick zum erwähnten Beispiel zurück — zwischen den Gemischen von 10 Serum + 7 Wasser und 10 Serum + 7·5 Wasser noch einige Gemische so zu sagen interpolieren: z. B. mit 7·125, 7·25 und 7·375 Wasser. Aber wird man dennoch einen deutlichen Unterschied in der Nüance bei zwei von diesen aufeinander folgenden Flüssigkeiten wahrnehmen können? Dies wird abhängen von der Dicke der Schichte und in der letzteren ist man nur beschränkt durch die Menge, welche man von der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Ver-

fügung hat. Hat man Flüssigkeit genug, so wird man es deshalb vorziehen, weite statt enge Reagenzröhrchen zu nehmen. Man experimentiert dann z. B. nicht mit 10 ccm Serum, aber mit 20 oder mehr.

Zur Berechnung der Genauigkeit, welche wir in unserem Beispiel erreichen können, wollen wir einen Augenblick voraussetzen, dass die Grenze für das Austreten und Nichtaustreten von Farbstoff gelegen war zwischen 10 Serum + 7·5 Wasser und 10 Serum + 8 Wasser. In diesem Falle würde der Salpeterwert des Serums gewesen sein $\frac{10+7{\cdot}75}{10} \times 0{\cdot}965 = 1{\cdot}71$; während der Salpeterwert, der ersten Voraussetzung entsprechend, 1·66 war; deshalb ein Unterschied im Salpeterwert von 0·05. Diesen haben wir dann auch immer beobachten können, obgleich wir bei unseren Versuchen fast niemals mehr als 5 ccm Serum zur Verfügung hatten. Bei Anwendung von 10 ccm Serum konnten deshalb noch kleinere Differenzen in Salpeterwert als 0·05 wahrgenommen werden.

Die plasmolytische Methode ist beschränkt auf Differenzen in Salpeterwert von 0·1.

2) Wie aus der Beschreibung hervorgeht, ist die Blutkörperchen-Methode leicht auszuführen.

Wenn die Blutkörperchen zu Boden gesunken sind, hat man nur die Farbe der obenstehenden Flüssigkeiten mit einander zu vergleichen und man hat das Resultat. Und ob man nun mit diesen Vergleichen eine Stunde, zwei Stunden oder sogar einen Tag wartet, das macht nichts. Die Nüance der oberen Flüssigkeit erfährt in dieser Zeit keine Veränderung. Mit der plasmolytischen Methode ist es etwas ganz anderes: 2 Stunden, 3, 4 Stunden, nachdem man die Präparate in die Flüssigkeit gelegt hat, muss man sie mit dem Mikroskope untersuchen. Wartet man ein paar Stunden zu lange, was durch andere Beschäftigungen oder Abwesenheit geschehen könnte, so läuft man grosse Gefahr, dass die Plasmolyse zurückgegangen ist: das Resultat ist dann natürlich ungenau.

Beim Gebrauch der plasmolytischen Methode, welche schon für diejenigen, welche nicht gewohnt sind, mit dem Mikroskope zu arbeiten, Beschwerden verursacht, wird man folglich gut thun mit Rücksicht auf andere Beschäftigungen im voraus eine Zeitverteilung zu machen.

3) Ist es für jeden leicht, Blut zu bekommen. Man hat nur einen Metzger zu bitten, in ein vollkommen trockenes Glas oder Gefäss Blut aufzufangen und dann zu schlagen (defibrinieren). Nicht so bequem ist es für jeden, geeignete Pflanzen zu bekommen. Tradescantia discolor ist die meist angewandte von den drei, welche Hugo de

Vries vorgeschlagen hat[1]). Hat man viel Versuche zu machen, so ist solch eine Pflanze bald verbraucht, und zwar deshalb, weil man mit Rücksicht auf die Gleichwertigkeit der Zellen nur einen kleinen Teil des Blattes verwenden kann.

Wo die Blutkörperchen-Methode angewandt werden kann, verdient sie also den Vorzug vor der plasmolytischen. In vielen Fällen jedoch lässt sie uns im Stiche, wo die plasmolytische anwendbar bleibt; so z. B. bei Lösungen, welche eine mehr oder weniger intensive Farbe besitzen. Weiter ist die Blutkörperchen-Methode nicht anzuwenden für Stoffe, welche als solche, in jeder Konzentration, die Blutkörperchen verletzen oder vernichten, so wie Glycerin, Harnstoff, Ammonsalze (vgl. oben). Es giebt zwar eine grosse Anzahl von Stoffen, welche auch die Pflanzenzelle nicht verträgt; aber wir glauben doch, dass die Blutkörperchen in dieser Hinsicht noch empfindlicher sind.

III. Die Permeabilität der roten Blutkörperchen im Zusammenhang mit den isotonischen Koeffizienten.

Oben haben wir gezeigt, dass, wenn man defibriniertes Blut mit Salzlösungen von verschiedenen Konzentrationen mischt und die Blutkörperchen sich senken lässt, von jedem Salze eine Konzentration gefunden werden kann, bei welcher kein Farbstoff aus den Körperchen austritt, während eine Salzlösung, welche eine etwas geringere Konzentration besitzt, ein Austreten des Farbstoffs verursacht. Wir fanden, dass, wenn man für jedes Salz das Mittel von beiden Grenzen nimmt, die Mittelzahlen genau den isotonischen Koeffizienten von Hugo de Vries entsprechen.

Mischten wir 20 ccm defibriniertes Rindsblut mit 40 ccm einer 1·67-prozentigen KNO_3-Lösung (im jetzigen Falle mit dem Serum isotonisch), liessen die Blutkörperchen in einer Zentrifuge sich senken, entfernten die über den Blutkörperchen stehende Flüssigkeit und versetzten von diesen Körperchen einige Tropfen mit 20 ccm von $NaCl$-Lösungen von 0·48%, 0·49%, 0·5%, 0·51% und 0·52%, so stellte sich heraus, dass in einer $NaCl$-Lösung von 0·5% und darunter, Farbstoff aus den Körperchen getreten war, aber nicht in einer Lösung von 0·51% und darüber.

Dieselben Grenzen 0·5 und 0·51% zeigte auch das ursprüngliche defibrinierte Blut (das also nicht mit KNO_3 behandelt war).

Die nämlichen Resultate erhielten wir auch bei der Behandlung

[1]) Pringsheims Jahrb. **14**, Heft 4.

Tabelle C. VI V IV III II

Tabelle C.

I Tierspezies	II ccm Blut versetzt mit ccm Salzlösung	III Isotonischer Koeffizient des gebrauchten Salzes	IV Salzlösung, isotonisch mit dem zum gebrauchten Blute gehörenden Serum	V Grenzen für das Austreten und Nichtaustreten von Farbstoff aus den Körperchen des mit Salzlösung behandelten Blutes	VI Grenzen für das Austreten und Nichtaustreten von Farbstoff aus d. Körperchen d. ursprünglich defibrinierten Blutes
Rind	20 Blut + 40 KNO_3-Lösung von 1·67% (isotonisch)	3	KNO_3 1·67%	1·05% u. 1·11% KNO_3	1·05% u. 1·11% KNO_3
Rind	20 Blut + 40 KNO_3-Lösung von 3% (hyperisotonisch)	3	„ „	„ „ „ „	„ „ „ „
Rind	20 Blut + 40 KNO_3-Lösung von 1·25% (hypisotonisch)	3	„ „	„ „ „ „	„ „ „ „
Rind	10 Blut + 30 Rohrzuckerlösung von 12% (hyperisotonisch)	2	Rohrzucker 8·51%	0·5% u. 0·51% $NaCl$	0·5% u. 0·51% $NaCl$
Rind	10 Blut + 30 Rohrzuckerlösung von 6% (hypisotonisch)	2	„ „	„ „ „ „	„ „ „ „
Rind	10 Blut + 30 $MgSO_4$-Lösung von 10% (hyperisotonisch)	2	$MgSO_4$ + 7 aq. 5·5%	0·46% u. 0·47% $NaCl$	„ „ „ „
Rind	10 Blut + 30 $MgSO_4$-Lösung von 4% (hypisotonisch)	2	„ „	0·47% u. 0·48% $NaCl$	„ „ „ „
Pferd	10 Blut + 30 $NaCl$-Lösung von 3% (hyperisotonisch)	3	$NaCl$ 0·928%	0·54% u. 0·55% $NaCl$	0·55% u. 0·56% $NaCl$
Pferd	10 Blut + 30 NaJ-Lösung von 4% (hyperisotonisch)	3	NaJ 2·04%	„ „ „ „	„ „ „ „
Pferd	10 Blut + 30 Traubenzuckerlösung von 4% (hypisotonisch)	2	Traubenzucker von 3·15%	0·55% u. 0·56% $NaCl$	„ „ „ „
Pferd	10 Blut + 30 verdünntes Serum (10 Serum auf 5 Wasser)	—	—	„ „ „ „	„ „ „ „
Pferd	10 Blut + 40 $MgSO_4$-Lösung von 10% (hyperisotonisch)	2	$MgSO_4$ + 7 aq. 5·3%	0·48% u. 0·49% $NaCl$	0·52% u. 0·53% $NaCl$
Pferd	10 Blut + 40 $MgSO_4$-Lösung von 4% (hypisotonisch)	2	„ „	„ „ „ „	„ „ „ „
Pferd	10 Blut + 30 verdünntes Serum (10 Serum auf 2 Wasser)	—	—	0·54% u. 0·55% $NaCl$	0·54% u. 0·55% $NaCl$
Pferd	10 Blut + 30 verdünntes Serum (10 Serum auf 4 Wasser)	—	—	„ „ „ „	„ „ „ „
Hund	10 Blut + 30 Na_2SO_4-Lösung von 5% (hyperisotonisch)	4	Na_2SO_4 1·1%	0·38% u. 0·39% $NaCl$	0·38% u. 0·39% $NaCl$
Schwein	10 Blut + 30 $NaCl$-Lösung von 3% (hyperisotonisch)	3	$NaCl$ 0·84%	0·48% u. 0·49% $NaCl$	0·48% u. 0·49% $NaCl$

von Rindsblut mit einer 3prozentigen (hyperisotonischen) und einer 1·25prozentigen (hypisotonischen) KNO_3-Lösung. Auch hier waren die Grenzen für das Austreten und Nichtaustreten von Farbstoff resp. *NaCl* von 0·5% und 0·51%.

Dieselben Zahlen erhielten wir mit Blutkörperchen, welche behandelt waren mit Lösungen von $NaNO_3$, *NaCl*, Na_2SO_4, *NaJ*, Traubenzucker und Rohrzucker (Verbindungen mit verschiedenen isotonischen Koeffizienten), und weiter mit Serum, das zuvor mit Wasser verdünnt war. Wie aus der vorstehenden Tabelle erhellt, verhielten sich das Blut des Hundes, Pferdes und Schweines gerade wie Rindsblut (siehe Tabelle C, S. 327).

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass die Behandlung verschiedener Blutarten mit hyper- und hypisotonischen Lösungen von Stoffen, deren isotonischer Koeffizient wechselt zwischen 2 und 4, keine Änderung im wasseranziehenden Vermögen verursacht.

(Über Versuche mit *Mg*, *Ca* und *Ba*-Salzen vgl. Zeitschrift f. Biologie, 1889, S. 417).

Wie können wir dieses überraschende Resultat erklären?

Wir können annehmen, dass die Blutkörperchen nur für Wasser permeabel sind. In diesem Falle würden sie in isotonischen Lösungen ganz unverändert bleiben, in hyperisotonischen nur Wasser verlieren und in hypisotonischen Wasser aufnehmen.

Werden dann die Blutkörperchen, nachdem sie in diesen Lösungen verweilt haben, in eine schwache *NaCl*-Solution gebracht, so werden sie in den drei Fällen schliesslich eine gleiche Quantität Wasser enthalten; eine Quantität, welche der absoluten, sich darin befindenden Salzmenge entspricht, welche Menge, der Voraussetzung gemäss, die nämliche geblieben ist. Da die Aufnahme eines gewissen Wasserquantums zu einer Quellung und endlich zu einem Farbstoffverluste Veranlassung giebt, so wird man bei den Blutkörperchen, welche sowohl in isotonischen, als auch in hyper- und hypisotonischen Salzlösungen verweilt hatten, durch die nämlichen *NaCl*-Solutionen Farbstoff austreten sehen.

Indessen haben wir auch durch eine Reihe chemischer Analysen mit Sicherheit darthun können, dass die Blutkörperchen des defibrinierten Blutes in isotonischen, hyper- und hypisotonischen Lösungen in hohem Grade für Salze permeabel sind.

Wir lassen hier einen der Versuche folgen (die übrigen siehe l. c.).

20 ccm Pferdeblut wurden versetzt mit 50 ccm einer $1^1/_2$prozen-

tigen $NaNO_3$-Lösung. Das Gemisch wurde in die Zentrifugal-Maschine gebracht, worauf nach einiger Zeit 20 ccm der gelben Blutkörperchen freie Flüssigkeit abgezogen werden konnten. Von dieser Flüssigkeit wurden Chlorbestimmungen ausgeführt, nachdem die Eiweissstoffe nach Erhitzung auf dem Wasserbade mit dem $1^1/_2$ fachen Volum an einer gesättigten Ammoniumsulfat-Lösung niedergeschlagen waren [1]).

Die Chlorbestimmungen geschahen durch Hinzufügung eines Übermasses von $AgNO_3$, bei Gegenwart von freier Salpetersäure und Titration des nicht durch das Chlor gebundenen Ag mit $KCNS$ und Nitras-Ferri. Der Chlorgehalt von 20 ccm der durch Zentrifugieren erhaltenen Flüssigkeit entsprach 4·86 ccm Zehntel normal $AgNO_3$-Lösung.

Nimmt man an, dass 100 Volumina Pferdeblut aus 40 Volumina Blutkörperchen und 60 Volumina Serum bestehen, so enthalten 20 ccm Blut, 12 ccm Serum und ist die totale Flüssigkeitsmenge des Gemisches $50 + 12 = 62$ ccm. Da nun 20 ccm dieser Flüssigkeit 4·86 ccm $AgNO_3$ entsprechen, werden 62 übereinstimmen mit 15·06 ccm $^1/_{10}$ normal $AgNO_3$-Lösung.

Der Chlorgehalt von 12 ccm Serum entspricht $\frac{12}{20} \times 20 \cdot 409 = 12 \cdot 24$ ccm $AgNO_3$.

Da also die Flüssigkeiten vor ihrer Mischung einem Chlorquantum entsprechen, welches mit 12·24 ccm $AgNO_3$-Lösung übereinstimmt, enthalten sie nach der Mischung ein Chlorquantum, das 15·06 ccm $AgNO_3$-Lösung entspricht.

Die seröse Flüssigkeit ist deshalb $\frac{15 \cdot 06 - 12 \cdot 24}{12 \cdot 24} \times 100 = 23 \cdot 04\,\%$ in Chlorgehalt gestiegen auf Kosten der Blutkörperchen, mit anderen Worten, es ist Chlor aus den Körperchen getreten.

Dieses Resultat scheint gewissermassen von der Voraussetzung abzuhängen, dass in 100 Volumina Blut 60 Volumina Serum sich befinden. Setzt man aber den Fall, dass 100 Volumina des Pferdeblutes 50 oder 70 Volumina Serum enthalten — was hier gewiss nicht der Fall war — so erhellt aus der Berechnung doch ein Chloraustritt aus den Blutkörperchen.

Wie gesagt, haben wir mehrere derartige Chlorbestimmungen aus-

---

[1]) Es ist bekannt, dass $(NH_4)_2SO_4$ schon in der Kälte alle Eiweissstoffe präzipitiert. Wenn man im Wasserbade erhitzt, so braucht man viel weniger Salzlösung, wie man oben sieht. Eine Auflösung von Hemialbumose durch die Wärme hat man hier nicht zu fürchten, da dieser Stoff im Serum fast gar nicht vorkommt.

geführt. In einem Falle haben wir auch die Phosphorsäure bestimmt. Hierbei stellte sich heraus, dass, während Chlor die Blutkörperchen verliess, die Phosphorsäure den umgekehrten Weg folgte.

Die seröse Flüssigkeit hatte 15·5% in Chlorgehalt zugenommen, während sie 20% ihrer Phosphorsäure den Blutkörperchen abgegeben hatte.

Weiter lehrten die Versuche, dass zuweilen der Chlorgehalt der Blutkörperchen auf Kosten des Serums zunahm und zuweilen das Umgekehrte der Fall war; auch fanden wir, dass die Quantitäten des ein- und ausgetretenen Chlors grosse Differenzen zeigten. Wir haben hier ein osmotisches Gleichgewicht vor uns, dessen Bedingungen ceteris paribus von der Wassermenge und von der Natur und der Quantität der festen Bestandteile abhängen müssen. Es würde vielleicht der Mühe lohnen, die Bedingungen zu diesem Gleichgewicht bei den Blutkörperchen einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Wir haben schon beobachtet, dass das osmotische Gleichgewicht sich bald hergestellt hat.

Früher[1]) haben wir gezeigt, dass die Gültigkeit der isotonischen Koeffizienten bei unseren damaligen Versuchen mit den Blutkörperchen höchstwahrscheinlich hauptsächlich auf Wasseranziehung beruht. War unsere Argumentation wirklich richtig, so dürfen wir jetzt im Zusammenhange mit den Zahlen der Tabelle annehmen, dass nach der Versetzung von Blut mit isotonischen, hyper- und hypisotonischen Salz- und Zuckerlösungen das Wasseranziehungsvermögen (osmotische Spannung) des Inhalts der Körperchen unverändert geblieben ist; in diesem Falle muss zwischen den letzteren und ihrer Umgebung ein Wechsel von Bestandteilen in isotonischen Verhältnissen stattgefunden haben.

Dass nun thatsächlich das Wasseranziehungsvermögen (osmotische Spannung) in den Blutkörperchen nach Versetzung mit verschiedenen Salzlösungen unverändert geblieben ist, haben wir mit Sicherheit zeigen können.

Versetzt man eine beliebige Menge Blut mit einer beliebigen Quantität einer Salz- oder Zuckerlösung, welche mit dem Serum isotonisch ist, so wird, wenn wirklich die Blutkörperchen keine Änderung in ihrem Wasseranziehungsvermögen erfahren haben, dies auch nicht mit dem verdünnten Serum der Fall sein.

Wir bestimmten die wasseranziehende Kraft der Flüssigkeit durch rote Blutkörperchen (makroskopische Grenze)[2]) und auch, damit wir

[1]) Archiv f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abteil. 1887.

[2]) Siehe oben S. 322.

keine Gefahr laufen würden in einen Zirkelschluss zu verfallen — mit Tradescantia (nach der Methode von de Vries) und erhielten ein sehr befriedigendes Resultat.

Durch eine derartige Methode lässt sich zeigen, dass, wenn man Blut versetzt mit hyper- und hypisotonischen Lösungen, Blutkörperchen und Flüssigkeit ihre Bestandteile austauschen in isotonischen Verhältnissen. Die betreffenden Versuche findet man in der Zeitschr. f. Biologie 1889, S. 426—431.

Die aufgefundene Austauschung von Bestandteilen in isotonischen Verhältnissen darf in der That merkwürdig genannt werden. Die Physik und Chemie sind — wie ich meine — jetzt nicht im stande, von dieser Erscheinung eine Erklärung zu geben. Wir haben Recht, hier an eine Lebenserscheinung zu denken, an eine Eigenschaft der lebendigen Zelle, eine Eigenschaft, welche wir zwar nicht begreifen, aber deren die Physiologie zahlreiche Analoga aufweisen kann.[1]) Diese Auffassung wird kräftig unterstützt durch die Versuche[2]), welche wir an lebenden Tieren ausgeführt haben.

Bei diesen Versuchen stellte es sich heraus, dass, wenn man die osmotische Spannung der Blutflüssigkeit im lebendigen Tiere auf experimentelle Weise erhöht oder erniedrigt, resp. durch Injektion grösserer oder geringerer osmotischer Spannung und auch nach anderen Methoden die ursprüngliche osmotische Spannung sich sehr bald, ja zuweilen innerhalb weniger Minuten wieder hergestellt hat.

Weiter haben die Versuche gelehrt, dass dies nicht einfach geschieht durch eine Wiederherstellung der normalen Zusammensetzung des Blutes; die letztere wird ja doch erst viel später erreicht. An dieser raschen Wiederherstellung der osmotischen Spannung haben die Blutgefässwände einen sehr bedeutenden Anteil. Hieraus folgt, dass die roten Blutkörperchen in ihrer oben beschriebenen Eigenschaft (die osmotische Spannung ihres Inhalts konstant zu halten) nicht vereinzelt dastehen.

Endlich noch einen Punkt:

Die Basis, auf welche de Vries sein hochinteressantes Gebäude der isotonischen Koeffizienten gründete, war die Impermeabilität seiner[3]) Pflanzenzellen für Salze. Und es muss darum im ersten Augen-

[1]) Over de regeling der bloedbestanddeelen by kunstmatige hydraemische plethora, hydraemie en anhydraemie. Verslagen en Mededeelingen der koninklyke Akademie van Wetenschappen, Afd. Natuurkunde, 3. Reeks. Deel VII, p. 419.

[2]) Ibid. p. 364 ff.

[3]) Wir legen den Nachdruck auf „sein", weil Dr. Janse („Die Permeabilität des Protoplasma" in den Verslagen en Mededeelingen der koninklyke Akade-

blick befremdlich scheinen, dass, während die Blutkörperchen nach unseren Versuchen bedeutend permeabel sind, diese doch beim Farbstoffverluste den Gesetzen der isotonischen Koeffizienten folgen.

Prüft man aber die Thatsachen näher, so ist eine befriedigende Erklärung nicht schwer zu finden: Wir nehmen z. B. eine schwache KNO_3-Lösung und fügen ein wenig defibriniertes Blut hinzu. Die Körperchen werden dann so lange Wasser anziehen, bis die Konzentration ihres Inhalts dasselbe wasseranziehende Vermögen, dieselbe osmotische Spannung repräsentiert wie die KNO_3-Lösung.

Indessen ist es in den Blutkörperchen bei der Wasseraufnahme nicht geblieben; auch ist u. a. KNO_3 in die Körperchen eingetreten; aber eine damit isotonische Quantität anderer Stoffe hat die Körperchen verlassen, so dass die wasseranziehende Kraft gleich geblieben ist.

Durch die Wasseraufnahme nun schwellen einige [1]) Blutkörperchen so bedeutend an, dass sie ihren Farbstoff verlieren und die auf den Körperchen stehende Flüssigkeit einen Stich ins Rote hat [2]).

Gebraucht man statt der erst erwähnten KNO_3-Lösung eine $NaCl$-Solution, welche dasselbe wasseranziehende Vermögen hat, mit anderen Worten, damit isotonisch ist, so wird auch diese $NaCl$-Lösung bei einigen Blutkörperchen Farbstoffaustritt herbeiführen; auch hier wird die Flüssigkeit in gleichem Masse einen Stich ins Rote zeigen. Haben ja die Blutkörperchen auch hier, obgleich sie durch die umgebende $NaCl$-Lösung in Zusammensetzung modifiziert sind, ihr früheres wasseranziehendes Vermögen behalten.

Was für eine $NaCl$-Lösung gilt, findet man auch für andere damit isotonische Lösungen und so meinen wir erklärt zu haben, warum bei den Blutkörperchen die isotonischen Koeffizienten wiedergefunden werden, wenn man einen eben sichtbaren Farbstoffaustritt als Indikator gebraucht (vgl. den Anfang dieses Aufsatzes).

Resumé.

1) Die isotonischen Koeffizienten von Hugo de Vries werden durch die roten Blutkörperchen bestätigt.

---

mie van Wetenschappen. Afd. Natuurkunde. Derde reeks. Deel IV) gefunden hat, dass es lebendige Pflanzenzellen giebt, welche für Salze bedeutend permeabel sind.

[1]) Es liegt auf der Hand, dass nicht alle roten Blutkörperchen identisch sein werden, schon deshalb, weil sie ein verschiedenes Alter besitzen.

[2]) Andere Blutkörperchen sind noch nicht so weit, sondern werden erst ihren Farbstoff verlieren, wenn eine noch schwächere Lösung hinzugefügt wird; in diesem Falle ist die obenstehende Flüssigkeit dann auch röter.

2) Durch die roten Blutkörperchen kann man die osmotische Spannung von Lösungen bestimmen; aber nur von den Lösungen, welche nicht in fast jeder Konzentration die Blutkörperchen zerstören (durch einen oder mehr der gelösten Stoffe); so z. B. nicht von Ammonsalzen, Glycerin u. s. w.

Wo man die Blutkörperchen-Methode anwenden kann, verdient sie mit Hinsicht auf Genauigkeit, Zeitaufwand und Leichtigkeit der Ausführung den Vorzug vor der Pflanzenzellen-Methode.

3) Die Blutkörperchen des defibrinierten Blutes sind für Salze permeabel.

4) Nach Versetzung defibrinierten Blutes mit Salzlösung verschiedener Konzentration findet eine Auswechslung von Bestandteilen statt zwischen Blutkörperchen und Umgebung und zwar in einem derartigen Verhältnisse, dass die osmotische Spannung keines von beiden hierdurch eine Änderung erfährt; mit anderen Worten, in isotonischen Verhältnissen.

Utrecht, 3. September 1890.

Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen.

Von

F. Stohmann.

Es liegen gegenwärtig so viele Bestimmungen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen vor, dass eine Übersicht derselben, selbst für den täglich auf diesem Gebiete Arbeitenden, völlig unmöglich ist. Um dieses reiche Material allgemein zugängig zu machen, habe ich das Ganze gesammelt und in den folgenden Tabellen systematisch geordnet zusammengestellt. Ausgegangen ist dabei von den Arbeiten von Favre und Silbermann vom Jahre 1852, und aufgenommen sind alle von jener Zeit bis Ende August 1890 publizierten, direkt durch Verbrennung ermittelten Wärmewerte, sowie manche von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführte, aber bislang noch nicht zur Veröffentlichung gelangte Zahlen. Letztere sind an dem fehlenden Litteraturnachweis kenntlich. Ausgeschlossen sind absichtlich die von Frankland (1866), Ramsay (1879), von Rechenberg (1880) und Danilewski (1881) ausgeführten Untersuchungen, weil hier nachweislich mangelhafte Methoden oder als falsch erkannte Konstanten bei den Berechnungen benutzt worden sind.

Bei der Anordnung des Materiales sind die ihrer chemischen Natur nach zusammengehörenden Verbindungen zusammengestellt, wobei die von verschiedenen Beobachtern ausgeführten Bestimmungen der Reihe nach so geordnet sind, dass die niedrigsten Werte vorausgehen und die höheren folgen. Auf gleiche Weise folgen auch die verschiedenen stellungsisomeren Körper aufeinander.

Den Berechnungen der Bildungswärme legen die einzelnen Beobachter verschiedene Werte zu Grunde. Um diese Zahlen vergleichbar zu machen, sind alle Angaben auf einen einheitlichen Wert gebracht und es ist darin $C = 94$, $H_2 = 69$ und $S = 69 \cdot 3$ Cal. angenommen. Mit Ausnahme dieser Umrechnungen sind überall die Originalzahlen der Beobachter, soweit nicht leicht erkennbare Druck- oder Rechenfehler vorliegen, mit Kürzung der letzten, ganz bedeutungslosen Dezimalen ge-

geben. Jeder Zahl ist der Name des Beobachters und der Litteraturnachweis beigefügt. Die Namen der Beobachter sind folgendermassen abgekürzt:

A = André
B = Berthelot
F = Favre
Fo = Fogh
H = Herzberg
K = Kleber
L = Louguinine
La = Langbein
M = Matignon
O = Ossipoff
Og = Ogier
P = Petit
R = Recoura
Ro = Rodatz
Ru = Rubner
S = Silbermann
St = Stohmann
Th = Thomsen
V = Vieille
W = Wilsing.

Bei den Litteraturnachweisen sind folgende Abkürzungen gebraucht:

A. Ch. = Annales de Chimie et de Physique
A. Phys. = Annalen der Physik und Chemie, Neue Folge
Biol. = Zeitschrift für Biologie
Bull. Par. = Bulletin de la société chimique de Paris
C. r. = Comptes rendus de l'Académie
J. pr. = Journal f. praktische Chemie, Neue Folge
Phys. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie
Unt. = Thomsen, thermo-chemische Untersuchungen.

Leipzig, Ende August 1890.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
1. Elemente.								
Wasserstoff	H_2	2	34177	—	68·4	—	Th	Unt. **2**, 52.
„	„	„	34462	—	68·9	—	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 399.
„	„	„	34600	—	69·2	—	B	A. Ch. (5) **23**, 177.
Kohlenstoff, Diamant	C	12	7770	—	93·24	—	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 425.
„ „	„	„	7859	—	94·31	—	B u. P	A. Ch. (6) **18**, 99.
„ „ Bort	„	„	7860	—	94·34	—	B u. P	A. Ch. (6) **18**, 104.
„ „	„	„	7878·7	—	94·54	—	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 425.
„ **Graphit**	C	12	7779·45	—	93·5	—	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 424.
„ „	„	„	7901·2	—	94·81	—	B u. P	A. Ch. (6) **18**, 93.
„ **amorph**	C	12	8033	—	96·4	—	Gottlieb	J. pr. **28**, 420.
„ „	„	„	8080	—	96·96	—	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 414.
„ „	„	„	8137·4	—	97·65	—	B u. P	A. Ch. (6) **18**, 81.
Schwefel	S	32	2165·6	—	69·3	—	B	A. Ch. (5) **22**, 428.
„	„	„	2220·5	—	71·1	—	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 447.
„	„	„	2221·2	—	71·1	—	Th	Unt. **2**, 247.
„ **monoklin**	S	32	2241·2	—	71·7	—	Th	Unt. **2**, 247.
2. Körper von fraglicher Konstitution.								
Graphitoxyd aus Eisen	$C_{28}H_8O_{12}$	536	4720·1	2530·0	2527·7	380·3	B u. P	A. Ch. (6) **20**, 46.
Graphitoxyd aus elektrischem Graphit	$C_{28}H_{10}O_{19}$	650	4009·3	2606·5	2602·0	375·0	B u. P	A. Ch. (6) **20**, 54.
Graphitoxyd aus amorphem Graphit	$C_{28}H_{10}O_{15}.$ $^1/_2H_2O$	595	4431·4	2637·7	2633·8	377·7	B u. P	A. Ch. (6) **20**, 50.
Pyrographitoxyd aus amorphem Graphit	$C_{44}H_6O_6$	630	6598·4	4157·0	4156·1	186·9	B u. P	A. Ch. (6) **20**, 52.
Pyrographitoxyd aus Eisen	$C_{46}H_5O_5$	638	7021·4	4479·4	4478·8	17·7	B u. P	A. Ch. (6) **20**, 47.
3. Kohlenwasserstoffe der Fettsäurereihe.								
Methan	CH_4	16	13063	—	209·0	23·0	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 427.
„	„	„	13243·7	—	211·9	20·1	Th	Unt. **4**, 49.
„	„	„	13275	212·4	213·5	18·5	B	A. Ch. (5) **23**, 178.
Acetylen	C_2H_2	26	11923·1	—	310·0	— 53·0	Th	Unt. **4**, 74.
Acetylen	C_2H_2	26	12112	314·9	315·7	— 58·7	B	A. Ch. (5) **23**, 180.
„	„	„	12211·6	—	317·5	— 60·5	B	A. Ch. (5) **13**, 14.
Äthylen	C_2H_4	28	11858	—	332·0	— 6·0	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 428.

Acetylen	C_2H_2	26	11923·1	—	310·0	— 53·0	Th	Unt. **4**, 74.	
Acetylen	C_2H_2	26	12112	314·9	315·7	— 58·7	B	A. Ch. (5) **23**, 180.	
„	„	„	12211·6	—	317·5	— 60·5	B	A. Ch. (5) **13**, 14.	
Äthylen	C_2H_4	28	11858	—	332·0	— 6·0	F u. S	A. Ch. (3) **31**, 428.	
„	„	„	11883·6	—	333·3	— 7·3	Th	Unt. **4**, 65.	
„	„	„	11946·4	—	334·5	— 8·5	B	A. Ch. (5) **13**, 14.	
„	„	„	12154	340·3	341·4	— 15·4	B	A. Ch. (5) **23**, 180.	
Äthan	C_2H_6	30	12346·7	—	370·4	24·6	Th	Unt. **4**, 51.	
„	„	„	12913	387·4	388·8	5·7	B	A. Ch. (5) **23**, 179.	
Allylen	C_3H_4	40	11635	465·4	466·5	— 46·5	B	A. Ch. (5) **23**, 184.	
„	„	„	11690	—	467·6	— 47·6	Th	Unt. **4**, 75.	
Propylen	C_3H_6	42	11730·9	—	492·7	— 3·7	Th	Unt. **4**, 66.	
„	„	„	12045	505·9	507·3	— 18·3	B	A. Ch. (5) **23**, 184.	
Trimethylen	C_3H_6	42	11890·5	—	499·4	— 10·4	Th	Unt. **4**, 69.	
Propan	C_3H_8	44	12027·3	—	529·2	28·8	Th	Unt. **4**, 52.	
„	„	„	12543	551·9	553·5	4·5	B	A. Ch. (5) **23**, 182.	
Isobutylen	C_4H_8	56	11617·9	—	650·6	1·4	Th	Unt. **4**, 70.	
Trimethylmethan	C_4H_{10}	58	11848·2	—	687·2	33·8	Th	Unt. **4**, 53.	
Amylen	C_5H_{10}	70	11491	—	804·2	10·6	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 429.	
Trimethyläthylen	C_5H_{10}	70	11537·1	—	807·6	7·4	Th	Unt. **4**, 71.	
Tetramethylmethan	C_5H_{12}	72	11765·3	—	847·1	36·9	Th	Unt. **4**, 54.	
Dimethyl-Diacetylen	C_6H_6	78	10863·9	847·4	848·3	— 77·3	L	C. r. **106**, 1472.	
Dipropargyl, Dampf	C_6H_6	78	10944	853·6	854·5	— 83·5	B	A. Ch. (5) **23**, 194.	
„ „	„	„	11319·2	—	882·9	— 111·9	Th	Unt. **4**, 76.	
Diallyl, Dampf	C_6H_{10}	82	11004	902·3	904·3	4·7	B u. Og	A. Ch. (5) **23**, 197.	
„ „	„	„	11375·6	—	932·8	— 23·8	Th	Unt. **4**, 72.	
Hexan, Dampf	C_6H_{14}	86	11618·6	—	999·2	47·8	Th	Unt. **4**, 58.	
Heptan, Siedepunkt 99°	C_7H_{16}	100	11374	—	1137·4	72·6	L	C. r. **93**, 275.	
Isodibutylen	C_8H_{16}	112	11183·0	—	1252·5	51·5	Malbot	A. Ch. (6) **18**, 405.	
Nononaphten	C_9H_{18}	126	10958·3	1380·7	1383·2	83·8	O	Phys. Chem. **2**, 647.	
Isononononaphten	C_9H_{18}	126	10966·0	1381·7	1384·2	82·8	O	Phys. Chem. **2**, 648.	
Paramylen	$C_{10}H_{20}$	140	11303	—	1582·4	47·6	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 430.	
Isotributylen	$C_{12}H_{24}$	168	11064·9	—	1858·9	97·1	Malbot	A. Ch. (6) **18**, 405.	
Ceten	$C_{16}H_{32}$	224	11078	—	2481·5	126·5	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 430.	
Metamylen	$C_{20}H_{40}$	280	10928	—	3059·8	200·2	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 430.	

4. Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.

Benzol	C_6H_6	78	9949	—	776·0	— 5·0	B	A. Ch. (5) **13**, 15.
„	„	„	9977·5	778·25	779·2	— 8·2	St, K, La	J. pr. **40**, 81.
„	„	„	9997	—	779·8	— 8·5	St, Ro, H	J. pr. **33**, 256.
„ Dampf	„	„	10041	783·2	784·1	— 13·1	B	A. Ch. (5) **23**, 193.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
4. Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe (Fortsetzung).								
Benzol, Dampf	C_6H_6	78	10096	—	787·5	— 16·5	St, Ro, H	J. pr. **33,** 257.
„ „	„	„	10101·3	—	787·9	— 16·9	Th	Ber. ch. Ges. **15,** 328.
„ „	„	„	10247·4	—	799·3	— 28·3	Th	Unt. **4,** 61.
Toluol	C_7H_8	92	10150	—	933·8	0·2	St, Ro, H	J. pr. **35,** 41.
„ Dampf	„	„	10388·0	—	955·7	— 21·7	Th	Unt. **4,** 62.
Hexahydrotoluol	C_7H_{14}	98	11173	—	1095·0	46·0	L	C. r. **93,** 275.
Styrol, flüssig	C_8H_8	104	10044·7	1044·6	1045·5	— 17·5	St, K, La	
m-Xylol	C_8H_{10}	106	10228	—	1084·2	12·8	St, Ro, H	J. pr. **35,** 41.
o-Xylol	C_8H_{10}	106	10229	—	1084·3	12·7	St, Ro, H	J. pr. **35,** 41.
p-Xylol	C_8H_{10}	106	10229	—	1084·3	12·7	St, Ro, H	J. pr. **35,** 41.
Mesitylen	C_9H_{12}	120	10424	—	1251·6	8·4	St, Ro, H	J. pr. **35,** 41.
„ Dampf	„	„	10685·8	—	1282·3	— 22·3	Th	Unt. **4,** 63.
Pseudocumol, Dampf	C_9H_{12}	120	10679·2	—	1281·5	— 21·5	Th	Unt. **4,** 64.
Naphtalin	$C_{10}H_8$	128	9618·7	—	1231·2	— 15·2	St, K, La	J. pr. **40,** 88.
„	„	„	9628·3	1232·4	1233·6	— 17·6	St, K, La	J. pr. **40,** 90.
„	„	„	9664·0	1237·0	1238·2	— 22·2	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 302.
„ zweite Probe	„	„	9688·0	1240·1	1241·2	— 25·2	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 302.
„	„	„	9710·8	1243·0	1244·2	— 28·2	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 322.
„	„	„	9681·3	1239·2	1240·4	— 24·4	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 322.
„	„	„	9718·1	1243·9	1245·0	— 29·0	B u. V	A. Ch. (6) **10,** 442.
„	„	„	9773	—	1250·9	— 34·9	Ru	Biol. **21,** 267.
Tetramethylbenzol, Durol	$C_{10}H_{14}$	134	10387·1	1391·9	1393·9	29·1	St, K, La	J. pr. **40,** 82.
Cymol	$C_{10}H_{14}$	134	10460	—	1401·6	21·4	St, Ro, H	J. pr. **35,** 41.
Tereben	$C_{10}H_{16}$	136	10662	—	1450·0	46·0	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 443.
Camphen, krys. inaktiv	$C_{10}H_{16}$	136	10786·1	1466·9	1469·2	22·8	B u. V	A. Ch. (6) **10,** 454.
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	136	10852	—	1475·9	16·1	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 443.
Citronenöl	$C_{10}H_{16}$	136	10959	—	1490·4	1·6	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 443.
Pentamethylbenzol	$C_{11}H_{16}$	148	10485·4	1551·8	1554·1	31·9	St, K, La	J. pr. **40,** 83.
Acenaphten	$C_{12}H_{10}$	154	9678·9	1490·2	1491·7	— 18·7	St, K, La	
„	„	„	9868·8	1519·8	1521·2	— 48·1	B u. V	A. Ch. (6) **10,** 449.
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	154	9693·9	1492·8	1494·3	— 19·8	St, K, La	J. pr. **40,** 86.
„ altes Präparat	„	„	9723·4	1497·4	1498·9	— 25·9	B u. V	A. Ch. (6) **10,** 448.
Diphenyl, neues Präparat	$C_{12}H_{10}$	154	9796·8	1508·7	1510·1	— 37·1	B u. V	A. Ch. (6) **10,** 448.
Hexamethylbenzol	$C_{12}H_{18}$	162	10552·9	1709·6	1712·2	36·8	St, K, La	J. pr. **40,** 84.
Diphenylmethan	$C_{13}H_{12}$	168	9844·3	1653·9	1655·2	— 31·2	St, K, La	J. pr. **40,** 85.

Diphenyl	altes Präparat			9723·4	1497·4	1498·9	— 25·9	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 448.
Diphenyl, neues Präparat		$C_{12}H_{10}$	154	9796·8	1508·7	1510·1	— 37·1	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 448.
Hexamethylbenzol		$C_{12}H_{18}$	162	10552·9	1709·6	1712·2	36·8	St, K, La	J. pr. **40,** 84.
Diphenylmethan		$C_{13}H_{12}$	168	9844·6	1653·9	1655·7	— 19·7	St, K, La	
Phenanthren		$C_{14}H_{10}$	178	9505·6	1692·0	1693·5	— 32·5	St, K, La	J. pr. **40,** 94.
„		„	„	9544·7	1699·0	1700·4	— 39·4	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 446.
Anthracen		$C_{14}H_{10}$	178	9510·1	1692·8	1694·3	— 33·3	St, K, La	J. pr. **40,** 92.
„		„	„	9585·6	1706·2	1707·6	— 46·6	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 444.
Tolan		$C_{14}H_{10}$	178	9766·5	1738·4	1739·9	— 78·9	St, K, La	
Stilben		$C_{14}H_{12}$	180	9787·4	1761·5	1763·2	— 33·2	St, K, La	
„		„	„	9842·8	1771·7	1773·3	— 43·3	O	Phys. Chem. **2,** 646.
„		„	„	9864·4	1775·6	1777·3	— 47·3	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 450.
Dibenzyl		$C_{14}H_{14}$	182	9941·3	1809·3	1811·3	— 12·3	St, K, La	
„		„	„	10045·6	1828·3	1830·2	— 31·2	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 451.
Chrysen		$C_{18}H_{12}$	228	9379·9	2138·6	2140·3	— 34·3	St, K, La	
Reten		$C_{18}H_{18}$	234	9851·1	2305·2	2307·8	5·2	St, K, La	
„		„	„	9922·0	2321·7	2324·3	— 11·3	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 298.
„		„	„	9925·5	2323·6	2326·1	— 13·1	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 447.
Triphenylmethan		$C_{19}H_{16}$	244	9746·5	2378·1	2380·4	— 42·4	St, K, La	
Triphenylbenzol		$C_{24}H_{18}$	306	9593·7	2935·7	2938·3	— 61·3	St, K, La	

5. Einsäurige Alkohole.

Methylalkohol		CH_4O	32	5307·1	—	169·8	62·2	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 434.
„		„	„	5321·5	170·3	170·6	61·4	St, K, La	J. pr. **40,** 343.
„	Dampf	„	„	5693·7	—	182·2	49·8	Th	Unt. **4,** 158.
Äthylalkohol		C_2H_6O	46	7183·6	—	330·4	64·6	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 434.
„	Dampf	„	„	7402·2	—	340·5	54·5	Th	Unt. **4,** 159.
Propargylalkohol, Dampf		C_3H_4O	56	7692·9	—	430·8	— 10·8	Th	Unt. **4,** 170.
Allylalkohol		C_3H_6O	58	7631·9	—	442·7	46·3	L	C. r. **91,** 298.
„	Dampf	„	„	8013·8	—	464·8	24·2	Th	Unt. **4,** 168.
Isopropylalkohol		C_3H_8O	60	7970·9	—	478·3	79·7	L	A. Ch. (5) **21,** 141.
„	Dampf	„	„	8221·7	—	493·3	64·7	Th	Unt. **4,** 162.
Propylalkohol, normal		C_3H_8O	60	8005·2	—	480·3	77·7	L	A. Ch. (5) **21,** 140.
„	Dampf	„	„	8310·0	—	498·6	59·4	Th	Unt. **4,** 160.
Trimethylkarbinol, fest		$C_4H_{10}O$	74	8551·6	—	632·8	88·2	L	A. Ch. (5) **25,** 142.
Isobutylalkohol		$C_4H_{10}O$	74	8604·1	—	636·7	84·3	L	A. Ch. (5) **21,** 141.
„	Dampf	„	„	8666·2	—	641·3	79·7	Th	Unt. **4,** 163.
Äthylvinylkarbinol		$C_5H_{10}O$	86	8758·3	—	753·2	61·8	L	C. r. **91,** 298.
Dimethyläthylkarbinol		$C_5H_{12}O$	88	8960·7	—	788·5	95·5	L	A. Ch. (5) **21,** 142.
„	Dampf	„	„	9209·1	—	810·4	73·6	Th	Unt. **4,** 165.
Amylalkohol		$C_5H_{12}O$	88	8958·6	—	788·4	26·6	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 435.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
5. Einsäurige Alkohole (Fortsetzung).								
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	88	9021·8	—	793·9	90·1	L	A. Ch. (5) **21,** 142.
Isoamylalkohol, primär, Dampf	$C_5H_{12}O$	88	9319·3	—	820·1	63·9	Th	Unt. **4,** 164.
Allyldimethylkarbinol	$C_6H_{12}O$	100	9140·3	—	914·0	64·0	L	A. Ch. (5) **23,** 384.
Diallylmethylkarbinol	$C_6H_{14}O$	126	9535·1	—	1201·4	33·6	L	A. Ch. (5) **23,** 387.
Oktylalkohol	$C_8H_{18}O$	130	9708·5	—	1262·1	110·9	L	A. Ch. (5) **25,** 141.
Allyldipropylkarbinol	$C_{10}H_{20}O$	156	9935·4	—	1549·9	90·1	L	A. Ch. (5) **23,** 385.
Cetylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	242	10348	—	2504·2	172·8	St	J. pr. **31,** 304.
„	„	„	10600	—	2565·2	111·8	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 436.
Benzylalkohol	C_7H_8O	108	8276·5	893·9	894·8	39·2	St, K, La	
„	„	„	8289·5	—	895·3	38·7	St, Ro, H	J. pr. **36,** 4.
Diphenylkarbinol	$C_{13}H_{12}O$	184	8774·6	1614·6	1616·0	20·0	St, K, La	
Triphenylkarbinol	$C_{19}H_{16}O$	260	8999·3	2339·8	2341·8	— 3·8	St, K, La	
6. Mehrsäurige Alkohole.								
Äthylenglycol	$C_2H_6O_2$	62	4569·3	—	283·3	111·7	L	A. Ch. (5) **20,** 561.
„ Dampf	„	„	4808·1	—	298·1	96·9	Th	Unt. **4,** 173.
Propylenglycol	$C_3H_8O_2$	76	5673·3	—	431·2	126·8	L	C. r. **91,** 299.
Isopropylenglycol	$C_3H_8O_2$	76	5740·0	—	436·2	121·8	L	C. r. **91,** 300.
Glycerin	$C_3H_8O_3$	92	4265·2	—	392·5	165·5	L	A. Ch. (5) **20,** 561.
„	„	„	4312·4	396·8	397·1	160·9	St u. La	J. pr. **42,** 377.
„	„	„	4317	—	397·2	160·8	St	J. pr. **31,** 304.
Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	4075	—	497·1	223·9	St	J. pr. **31,** 292.
„	„	„	4112·5	501·7	502·0	219·0	L	C. r. **108,** 621.
„	„	„	4117·6	502·3	502·6	218·4	B u. M	C. r. **111,** 12.
„	„	„	4131·3	504·0	504·3	216·7	St, K, La	
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	150	3695	—	548·0	266·2	St	J. pr. **31,** 286.
„	„	„	3714·0	557·0	557·0	258·0	B u. M	C. r. **111,** 12.
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	150	3739·9	560·7	560·7	254·3	B u. M	C. r. **111,** 13.
Pinakon	$C_6H_{14}O_2$	118	7607·6	—	897·7	149·3	L	A. Ch. (5) **25,** 143.
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	3939	—	716·9	330·1	St	J. pr. **31,** 292.
„	„	„	3996·4	727·4	727·7	319·3	St, K, La	
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	4001·2	728·2	728·5	318·5	B u. V	A. Ch. (6) **10,** 456.
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	3908	—	711·3	355·7	St	J. pr. **31,** 292.

Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	4001·2	728·2	728·5	318·5	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 456.
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	3908	—	711·3	355·7	St	J. pr. **31,** 292.
„	„	„	4006·2	729·1	729·4	317·6	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 456
			7. Kohlehydrate.					
Dextrin	$C_6H_{10}O_5$	162	4180·4	667·2	667·2	241·7	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 461
Inulin	$C_6H_{10}O_5$	162	4070	—	659·3	249·7	St	J. pr. **31,** 291.
„	„	„	4187.1	678·3	678·3	230·6	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 460.
Stärkemehl	$C_6H_{10}O_5$	162	4123	—	667·9	241·1	St	J. pr. **31,** 291.
„	„	„	4228·0	684·9	684·9	224·1	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 459.
Cellulose	$C_6H_{10}O_5$	162	4146	—	671·7	237·3	St	J. pr. **31,** 290.
„	„	„	4155	—	673·1	235·9	Gottlieb	J. pr. **28,** 418.
„	„	„	4200·0	680·4	680·4	228·6	B u.V	A. Ch. (6) **6,** 552.
Lactose	$C_6H_{12}O_6$	180	3659	—	658·6	319·4	St	J. p. **31,** 286.
Inosit	$C_6H_{12}O_6$	180	3703·0	666·5	666·5	311·5	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 341.
„ inakt. p. kompens.	„	„	3676·8	661·8	661·8	316·2	B u. M	C. r. **111,** 13.
Dextrose	$C_6H_{12}O_6$	180	3692	—	664·6	313·4	St	J. pr. **31,** 286.
„	„	„	3740·9	673·4	673·4	304·6	St, K, La	
„	„	„	3762·0	677·2	677·2	300·8	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 304.
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3866	—	1322·2	564·8	St	J. pr. **31,** 288.
„	„	„	3961·7	1355·0	1355·0	532·0	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 458.
„	„	„	4001	—	1368·3	518·7	Ru	Biol. **21,** 265.
Arabinsäure	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	4004	—	1369·4	517·6	St	J. pr. **31,** 289.
Milchzucker, wasserfrei	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3877	—	1325·9	561·1	St	J. pr. **31,** 288.
„ krystallisiert	$C_{12}H_{24}O_{12}$	360	3663	—	1318·7	637·3	St	J. pr. **31,** 289.
„ „	„	„	3738·9	1346·0	1346·0	610·0	St, K, La	
„ bei 65° getrocknet	$C_{12}H_{24}O_{12}$	360	3777·1	1359·8	1359·8	596·2	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 457.
Raffinose, wasserfrei	$C_{18}H_{32}O_{16}$	504	3928	—	1979·7	816·3	St	J. pr. **31,** 289.
„	„	„	4020·0	2026·1	2026·1	769·9	B u. M	C. r. **111,** 13.
			8. Phenole.					
Phenol	C_6H_6O	94	7681	—	722·0	49·0	St	J. pr. **31,** 304.
„	„	„	7716	—	725·3	45·7	St, Ro, H	J. pr. **33,** 465.
„	„	„	7786·7	731·9	732·5	38·5	St, K, La	
„ zweite Probe	„	„	7805·1	733·7	734·9	36·1	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 328.
„	„	„	7816·0	734·7	735·9	35·1	B u L	A. Ch. (6) **13,** 326.
„	„	„	7835·6	736·5	737·1	33·9	B u.V	A. Ch. (6) **10,** 452.
„	„	„	7842	—	737·1	33·9	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 443.
„ Dampf	„	„	8178·7	—	768·8	2·2	Th	Unt. **4,** 172.
Resorcin	$C_6H_6O_2$	110	6098	—	670·8	100·2	St	J. pr. **31,** 304.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. pro Gramm cal.	Vol. konst. Cal.	Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
8. Phenole (Fortsetzung).								
Hydrochinon	$C_6H_6O_2$	110	6092	—	670·1	100·9	St, Ro, H	J. pr. **33,** 467.
„	„	„	6229·5	685·2	685·5	85·5	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 335.
„	„	„	6209·2	683·0	683·3	87·7	St, K, La	
Brenzkatechin	$C_6H_6O_2$	110	6075	—	668·2	102·8	St	J. pr. **31,** 304.
„	„	„	6226·3	684·9	685·2	85·8	St, K, La	
Pyrogallol	$C_6H_6O_3$	126	4891	—	616·3	154·7	St	J. pr. **31,** 305.
„	„	„	4893	—	616·5	154·5	St, Ro, H	J. pr. **33,** 468.
„	„	„	5026·2	633·3	633·3	137·7	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 337.
„	„	„	5071·8	639·0	639·0	132·0	St, K, La	
Phloroglucin	$C_6H_6O_3$	126	4902	—	617·7	153·3	St, Ro, H	J. pr. **33,** 469.
Quercit	$C_6H_{12}O_5$	164	4330·0	710·1	710·4	267·6	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 341.
o-Kresol, flüssig	C_7H_8O	108	8176	—	883·0	51·0	St, Ro, H	J. pr. **34,** 312.
„ fest	„	„	8146	—	879·8	54·2	St, Ro, H	J. pr. **34,** 313.
m-Kresol, flüssig	C_7H_8O	108	8157	—	881·0	53·0	St, Ro, H	J. pr. **34,** 313.
p-Kresol, fest	C_7H_8O	108	8152·2	—	880·4	53·6	St, Ro, H	J. pr. **34,** 314.
p-Kresol, flüssig	„	„	8175	—	882·9	51·1	St, Ro, H	J. pr. **34,** 314.
Orcin	$C_7H_8O_2$	124	6651	—	824·7	109·3	St, Ro, H	J. pr. **34,** 315.
o-Xylenol	$C_8H_{10}O$	122	8487	—	1035·4	61·6	St, Ro, H	J. pr. **34,** 316.
m-Xylenol	$C_8H_{10}O$	122	8506	—	1037·5	59·5	St, Ro, H	J. pr. **34,** 317.
p-Xylenol	$C_8H_{10}O$	122	8489	—	1035·6	61·4	St, Ro, H	J. pr. **34,** 317.
Pseudocumenol	$C_9H_{12}O$	136	8761	—	1191·5	68·5	St, Ro, H	J. pr. **34,** 319.
Thymol, flüssig	$C_{10}H_{14}O$	150	9025	—	1353·7	69·3	St, Ro, H	J. pr. **34,** 320.
„ fest	„	„	9000	—	1350·0	73·0	St, Ro, H	J. pr. **34,** 321.
Carvacrol	$C_{10}H_{14}O$	150	9032	—	1354·8	68·2	St, Ro, H	J. pr. **34,** 319.
9. Kampfer.								
Laurineenkampfer	$C_{10}H_{16}O$	152	9225·1	1402·2	1404·2	87·8	L	A. Ch. (6) **18,** 381.
Kampfer, inaktiv racémique	$C_{10}H_{16}O$	152	9290·9	1412·2	1414·2	77·8	L	A. Ch. (6) **18,** 383.
Matrikarienkampfer (links drehend)	$C_{10}H_{16}O$	152	9302·8	1414·0	1416·0	76·0	L	A. Ch. (6) **18,** 382.
α-Nitrokampfer	$C_{10}H_{15}NO_3$	197	6957·0	1370·5	1371·4	86·1	B u. P	A. Ch. (6) **20,** 6.
Nitrokampfer, Phenol, wasserfrei	$C_{10}H_{15}NO_3$	197	6778·2	1333·8	1335·3	122·2	B u. P	A. Ch. (6) **20,** 10.
Eukalyptol, Cineol, flüssig	$C_{10}H_{18}O$	154	9481·3	1460·1	1462·1	98·6	L	A. Ch. (6) **18,** 400.
Borneol, Dryobalanops (rechts)	$C_{10}H_{18}O$	154	9492·7	1461·9	1464·2	96·8	L	A. Ch. (6) **18,** 387.

α-Nitrokampfer	$C_{10}H_{15}NO_3$	197	6778·2	1333·8	1335·3	122·2	B u. P	A. Ch. (6) **20,** 10.
Nitrokampfer, Phenol, wasserfrei	$C_{10}H_{15}NO_3$	197	6778·2	1333·8	1335·3	122·2	B u. P	A. Ch. (6) **20,** 10.
Eukalyptol, Cineol, flüssig	$C_{10}H_{18}O$	154	9481·3	1460·1	1462·4	98·6	L	A. Ch. (6) **18,** 400.
Borneol, Dryobalanops (rechts)	$C_{10}H_{18}O$	154	9492·7	1461·9	1464·2	96·8	L	A. Ch. (6) **18,** 387.
„ „ (zweites Präparat)	„	„	9529·0	1467·5	1469·8	91·2	L	A. Ch. (6) **18,** 389.
Terpilenol, inaktiv	$C_{10}H_{18}O$	154	9530·4	1467·7	1470·0	91·0	L	A. Ch. (6) **18,** 394.
Borneol, aus franz. Terpentinöl	$C_{10}H_{18}O$	154	9551·0	1470·9	1473·2	87·8	L	A. Ch. (6) **18,** 397.
Baldriancamphol	$C_{10}H_{18}O$	154	9561·6	1472·5	1474·8	86·2	L	A. Ch. (6) **18,** 390.
Camphol, par compens.	$C_{10}H_{18}O$	154	9570·3	1473·8	1476·1	84·9	L	A. Ch. (6) **18,** 391.
Terpilenol, aktiv	$C_{10}H_{18}O$	154	9575·2	1474·6	1476·9	84·1	L	A. Ch. (6) **18,** 396.
Hydrate de Caoutchine	$C_{10}H_{18}O$	154	9578·7	1475·1	1477·4	83·6	L	A. Ch. (6) **18,** 395.
Terpilenol, aktiv	$C_{10}H_{18}O$	154	9597·9	1478·1	1480·4	80·6	L	A. Ch. (6) **18,** 396.
Nitrokampfer, Phenol, krystallisiert	$C_{10}H_{17}NO_4$	215	6200·7	1332·8	1334·3	192·2	B u. P	A. Ch. (6) **20,** 9.
Menthol	$C_{10}H_{20}O$	156	9674·1	—	1509·2	120·8	L	A. Ch. (5) **23,** 386.
Terpenhydrat, wasserfrei	$C_{10}H_{20}O_2$	172	8455·6	1454·4	1456·7	173·3	L	A. Ch. (6) **18,** 403.
„ krystallisiert	$C_{10}H_{22}O_3$	190	7626·9	1449·1	1451·4	247·6	L	A. Ch. (6) **18,** 402.

10. Äther.

Äthylenoxyd, flüssig	C_2H_4O	44	6870·4	—	302·3	23·8	B	A. Ch. (5) **27,** 374.
„ Dampf	„	„	6988·6	307·5	308·4	17·7	B	A. Ch. (5) **27,** 374.
„ „	„	„	7102·3	—	312·5	13·5	Th	Unt. **4,** 150.
Methyläther, Gas	C_2H_6O	46	7459	343·1	344·2	50·8	B	A. Ch. (5) **23,** 181.
„	„	„	7595·7	—	349·4	45·6	Th	Unt. **4,** 146.
Methyläthyläther	C_3H_8O	60	8431·7	—	505·9	52·1	Th	Unt. **4,** 147.
Methylen-Dimethyläther, flüssig	$C_3H_8O_2$	76	5709	—	433·9	124·1	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 201.
„ „ Dampf	„	„	5784	439·6	440·7	117·3	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 200.
Methylpropargyläther, Dampf	C_4H_6O	70	8625·7	—	603·8	— 20·8	Th	Unt. **4,** 153.
Methylallyläther, Dampf	C_4H_8O	72	8711·1	—	627·2	24·8	Th	Unt. **4,** 151.
Äthyläther, flüssig	$C_4H_{10}O$	74	8805	—	651·6	69·4	St, Ro, H	J. pr. **35,** 138.
„ „	„	„	9027·6	—	668·0	53·0	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 433.
„ Dampf	„	„	8913·5	—	659·6	61·4	Th	Unt. **4,** 149.
„ „	„	„	8921	—	660·2	60·8	St, Ro, H	J. pr. **35,** 140.
Diallyläther, Dampf	$C_6H_{10}O$	98	9296·9	—	911·1	— 2·1	Th	Unt. **4,** 152.
Amyläther	$C_{10}H_{22}O$	158	10188	—	1609·7	89·3	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 433.

Phenoläther.

Phenyl-Methyläther, Anisol	C_7H_8O	108	8345	—	901·3	32·7	St, Ro, H	J. pr. **35,** 23.
„ „ „ Dampf	„	„	8581	—	936·3	— 2·3	Th	Unt. **4,** 154.
Phenyl-Äthyläther, Phenetol	$C_8H_{10}O$	122	8666	—	1057·2	39·8	St, Ro, H	J. pr. **35,** 23.
m-Kresyl-Methyläther	$C_8H_{10}O$	122	8666	—	1057·3	39·7	St, Ro, H	J. pr. **35,** 24.
Dimethylo-Hydrochinon	$C_8H_{10}O_2$	138	7456	—	1015·1	81·9	St, Ro, H	J. pr. **35,** 27.
Dimethylo-Resorcin	$C_8H_{10}O_2$	138	7413	—	1023·0	74·0	St, Ro, H	J. pr. **35,** 27.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
Phenoläther (Fortsetzung).								
Phenyl-Propyläther	$C_9H_{12}O$	136	8922	—	1213·4	46·6	St, Ro, H	J. pr. **35**, 24.
p-Kresyl-Äthyläther	$C_9H_{12}O$	136	8920	—	1213·1	46·9	St, Ro, H	J. pr. **35**, 25.
m-Xylenyl-Methyläther	$C_9H_{12}O$	136	8924	—	1213·7	46·3	St, Ro, H	J. pr. **35**, 25.
p-Xylenyl-Äthyläther	$C_{10}H_{14}O$	150	9126	—	1368·8	54·2	St, Ro, H	J. pr. **35**, 26.
Thymyl-Methyläther	$C_{11}H_{16}O$	164	9296	—	1524·6	61·4	St, Ro, H	J. pr. **35**, 26.
Thymyl-Äthyläther	$C_{12}H_{18}O$	178	9439	—	1680·1	68·9	St, Ro, H	J. pr. **35**, 26.
11. Aldehyde.								
Acetaldehyd, Dampf	C_2H_4O	44	6241	274·6	275·5	50·5	B u. Og	A. Ch. (5) **23**, 199.
„ „	„	„	6406·8	—	281·9	44·1	Th	Unt. **4**, 174.
Propionaldehyd, Dampf	C_3H_6O	58	7598·3	—	440·7	48·3	Th	Unt. **4**, 175.
Methylal, Dampf	$C_3H_8O_2$	76	6348·0	—	476·1	81·9	Th	Unt. **4**, 156.
Crotonaldehyd	C_4H_6O	70	7747·4	—	542·3	40·7	L	C. r. **100**, 65.
Isobutylaldehyd, Dampf	C_4H_8O	72	8331·9	—	599·9	52·1	Th	Unt. **4**, 175.
β-Oxybutylaldehyd (Aldol)	$C_4H_8O_2$	88	6214·3	—	546·9	105·1	L	C. r. **101**, 1063.
Valeraldehyd	$C_5H_{10}O$	86	8629·7	—	742·2	72·8	L	A. Ch. (5) **23**, 388.
Metaldehyd, fest	$C_6H_{12}O_3$	132	6098·3	805·0	805·8	172·2	L	C. r. **108**, 620.
Paraldehyd, flüssig	$C_6H_{12}O_3$	132	6123·5	—	813·2	164·8	L	C. r. **108**, 620.
Acetal	$C_6H_{14}O_2$	118	7784·8	—	918·6	128·4	L	C. r. **100**, 64.
Önanthol	$C_7H_{14}O$	114	9321·0	—	1062·6	78·4	L	A. Ch. (5) **21**, 143.
Benzaldehyd	C_7H_6O	106	7941	—	841·7	23·3	St, Ro, H	J. pr. **36**, 3.
12. Einbasische Säuren der Fettsäure-Reihe.								
Ameisensäure	CH_2O_2	46	1366·8	—	62·87	100·13	Jahn	A. Phys. (2) **37**, 414.
„	„	„	2091	—	96·2	66·8	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 438.
„ Dampf	„	„	1508·5	—	69·39	93·6	Th	Unt. **4**, 180.
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	3480·0	—	208·8	117·2	Jahn	A. Phys. (2) **37**, 430.
„	„	„	3505·2	—	210·3	115·7	F u. S	A. Ch. (3) **34**, 438.
„	„	„	3555·0	—	213·3	112·7	St u. Ro	J. pr. **32**, 418.
„ Dampf	„	„	3755·0	—	225·3	100·7	Th	Unt. **4**, 181.
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	76	2197·3	167·0	166·7	59·3	St, K, La	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	4957·8	—	366·9	122·1	L	C. r. **101**, 1062.
„	„	„	4971·6	—	367·9	121·1	St u. Ro	J. pr. **32**, 418.

„ Dampf	„	„	5135·6	—	225·6				
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	76	2197·3	167·0	166·7	59·3	St, K, La		
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74	4957·8	—	366·9	122·1	L	C. r. **101,** 1062.	
„	„	„	4971·6	—	367·9	121·1	St u. Ro	J. pr. **32,** 418.	
„ Dampf	„	„	5223·0	—	386·5	102·5	Th	Unt. **4,** 183.	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	5647	—	496·9	155·1	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 439.	
„	„	„	5939·8	—	522·7	129·3	St u. Ro	J. pr. **32,** 418.	
Isobuttersäure	$C_4H_8O_2$	88	5884·0	—	517·8	134·2	L	C. r. **100,** 66.	
Oxyisobuttersäure	$C_4H_8O_3$	104	4554·7	473·7	474·0	178·0	L	C. r. **107,** 599.	
Brenzschleimsäure	$C_5H_4O_2$	112	4378·3	490·4	490·1	117·9	St, K, La		
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	6439	—	656·8	158·2	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 439.	
„	„	„	6634·3	—	676·7	138·3	St u. R	J. pr. **32,** 418.	
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	7157·0	—	830·2	147·8	L	A. Ch. (5) **25,** 140.	
„	„	„	7165·5	—	831·2	146·8	St u. Ro	J. pr. **32,** 418.	
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	7907·6	—	1138·7	165·3	L	A. Ch. (6) **11,** 221.	
„	„	„	7916·7	—	1140·0	164·0	St u. Ro	J. pr. **32,** 418.	
Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	158	8147·8	—	1287·4	179·6	L	A. Ch. (6) **11,** 221.	
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172	8427·3	—	1449·5	180·5	St u. Ro	J. pr. **32,** 418.	
„	„	„	8463	—	1455·6	174·4	St	J. pr. **31,** 298.	
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	200	8738	—	1747·6	208·4	St u. R	J. pr. **32,** 94.	
„	„	„	8798·6	—	1759·7	196·3	L	A. Ch. (6) **11,** 222.	
„	„	„	8848·8	1768·9	1771·8	184·2	St u. La	J. pr. **42,** 374.	
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	228	9004	—	2052·9	229·1	St	J. pr. **31,** 298.	
„	„	„	9008	—	2053·8	228·2	St u. Ro	J. pr. **32,** 91.	
„	„	„	9042·6	—	2061·7	220·3	L	A. Ch. (6) **11,** 222.	
„	„	„	9133·5	2082·4	2085·9	196·1	St u. La	J. pr. **42,** 374.	
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	256	9226	—	2361·9	246·1	St	J. pr. **31,** 299.	
„	„	„	9264·8	—	2371·8	236·2	L	A. Ch. (6) **11,** 223.	
„	„	„	9316·5	—	2385·0	223·0	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 439.	
Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	284	9429	—	2677·8	256·2	St	J. pr. **31,** 299.	
„	„	„	9716·5	—	2759·5	174·5	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 439.	
Behenolsäure	$C_{22}H_{40}O_2$	336	9672·3	3249·9	3255·1	192·9	St u. La	J. pr. **42,** 380.	
Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338	9717·7	3284·6	3290·1	226·9	St u. La	J. pr. **42,** 369.	
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	338	9738·6	3291·7	3297·2	219·8	St u. La	J. pr. **42,** 368.	
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	340	9801·4	3332·5	3338·3	247·7	St u. La	J. pr. **42,** 379.	
Dioxybehensäure	$C_{22}H_{44}O_4$	372	8684·4	3230·6	3235·5	350·5	St u. La	J. pr. **42,** 382.	

13. Mehrbasische Säuren der Fettsäure-Reihe.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$	90	571	—	51·4	205·6	St	J. pr. **31,** 301.
„	„	„	678·6	61·1	60·2	196·8	St, K, La	J. pr. **40,** 204.
„	„	„	672·5	—	60·53	186·5	Jahn	A. Phys. (2) **37,** 442.
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	1960	—	203·8	216·2	St	J. pr. **31,** 301.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol.konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
13. Mehrbasische Säuren der Fettsäure-Reihe (Fortsetzung).								
Malonsäure	$C_3H_4O_4$	104	2006·2	208·6	208·0	212·0	L	C. r. **107,** 597.
„	„	„	1999·3	207·9	207·3	212·7	St, K, La	J. pr. **40,** 206.
Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	116	2742·9	318·2	317·6	196·4	L	C. r. **106,** 1290.
„ Neues Präparat	„	„	2761·1	320·3	319·7	194·3	St, K, La	J. pr. **41,** 575.
„	„	„	2765·1	320·7	320·1	193·9	St, K, La	J. pr. **40,** 216.
Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	116	2818·4	326·9	326·3	187·7	St, K, La	J. pr. **40,** 217.
„	„	„	2859·5	331·7	331·3	182·7	L	C. r. **106,** 1290.
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	3017·7	356·1	355·8	227·2	L	C. r. **107,** 597.
„	„	„	3019	—	356·2	226·8	St	J. pr. **31,** 302.
„	„	„	3026·3	357·1	356·8	226·2	St, K, La	J. pr. **40,** 207.
Methylmalonsäure, Isobernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118	3097·8	365·1	364·8	218·2	St, K, La	J. pr. **40,** 208.
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	150	1745	—	261·7	321·3	St	J. pr. **31,** 302.
Traubensäure, kryst.	$C_4H_6O_6H_2O$	168	1660·8	278·4	277·6	374·4	O	A. Ch. (6) **20,** 374.
„ wfr.	$C_4H_6O_6$	150	1863·2	279·5	278·7	304·3	O	A. Ch. (6) **20,** 375.
Itaconsäure	$C_5H_6O_4$	130	3666·0	476·3	476·3	200·7	L	C. r. **106,** 1291.
Citraconsäure	$C_5H_6O_4$	130	3697·5	477·9	477·6	199·4	L	C. r. **106,** 1291.
Mesaconsäure	$C_5H_6O_4$	130	3685·1	479·1	478·8	198·2	L	C. r. **106,** 1291.
Methylbernsteinsäure	$C_5H_8O_4$	132	3876·3	511·7	511·7	234·3	L	C. r. **107,** 598.
„	„	„	3902·9	515·2	515·2	230·8	St, K, La	J. pr. **40,** 209.
Dimethylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	132	3903·9	515·3	515·3	230·7	St, K, La	J. pr. **40,** 208.
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	132	3917·7	517·2	517·2	228·8	St, K, La	J. pr. **40,** 208.
Äthylmalonsäure	$C_5H_8O_4$	132	3923·8	517·9	517·9	228·1	St, K, La	J. pr. **40,** 209.
Tricarballylsäure	$C_6H_8O_6$	176	2940·9	517·6	517·0	323·0	L	C. r. **108,** 621.
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	192	2397	—	460·2	379·8	St	J. pr. **31,** 302.
„	„	„	2477·7	475·7	474·6	365·4	St, K, La	J. pr. **40,** 352.
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4579·8	668·2	668·9	240·1	St, K, La	J. pr. **40,** 210.
α-Methylglutarsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4592·2	670·5	670·8	238·2	St, K, La	J. pr. **40,** 214.
Sym.- α-Dimethylbernsteinsäure, Hydropyrocinchonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4593·6	670·7	671·0	238·0	St, K, La	J. pr. **40,** 212.
Unsym. Dimethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4598·8	671·4	671·7	237·3	St, K, La	J. pr. **40,** 213.
Äthylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4602·1	671·9	672·2	236·8	St, K, La	J. pr. **40,** 213.
Methyläthylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4602·6	672·0	672·3	236·7	St, K. La	J. pr. **40,** 210.
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4621·3	674·7	675·0	234·0	St, K, La	J. pr. **40,** 211.
Isopropylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4622·6	674·9	675·2	233·8	St, K, La	J. pr. **40,** 211.
Teraconsäure	$C_7H_{10}O_4$	158	5038·9	796·1	796·4	206·6	O	A. Ch. (6) **20,** 381.

Methyläthylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4602·6	672·0	672·3	256·7	St, K, La	J. pr. **40,** 210.
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4621·3	674·7	675·0	234·0	St, K, La	J. pr. **40,** 211.
Isopropylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	146	4622·6	674·9	675·2	233·8	St, K, La	J. pr. **40,** 211.
Teraconsäure	$C_7H_{10}O_4$	158	5038·9	796·1	796·4	206·6	O	A. Ch. (6) **20,** 381.
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	160	5181·1	829·0	829·6	242·4	St, K, La	J. pr. **40,** 215.
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	174	5562	—	967·8	267·2	St	J. pr. **31,** 302.
„	„	„	5659·4	984·7	985·6	249·4	St, K, La	J. pr. **40,** 215.
„	„	„	5703·5	992·4	993·3	241·7	L	C. r. **107,** 598.
Sym. Dimethyladipinsäure	$C_8H_{14}O_4$	174	5665·2	985·7	986·6	248·4	St, K, La	
Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$	188	6064·6	1140·1	1141·3	256·7	St, K, La	J. pr. **40,** 216.
Kampfersäure, rechts	$C_{10}H_{16}O_4$	200	6202·9	1240·6	1241·8	250·2	L	A. Ch. (6) **18,** 384.
„ links	$C_{10}H_{16}O_4$	200	6222·7	1244·6	1245·8	246·2	L	A. Ch. (6) **18,** 386.
„ racémique	$C_{10}H_{16}O_4$	200	6261·3	1252·3	1253·5	238·5	L	A. Ch. (6) **18,** 387.
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$	202	6412·4	1295·3	1296·8	264·2	St, K, La	J. pr. **40,** 216.
„	„	„	6414·2	1295·7	1297·2	263·8	L	C. r. **107,** 598.

14. Einbasische aromatische Säuren.

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	122	6281	—	766·3	98·7	St	J. pr. **31,** 303.
„	„	„	6315	—	770·5	94·5	St, Ro, H	J. pr. **36,** 2.
„	„	„	6322·1	771·3	771·6	93·4	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 330.
„	„	„	6322·3	771·4	771·7	93·3	St, K, La	J. pr. **40,** 128.
„	„	„	6345·0	774·1	774·4	90·6	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 313.
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$	138	5286·2	729·5	729·5	135·5	St, K, La	J. pr. **40,** 129.
„	„	„	5326·0	735·0	735·0	130·0	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 317.
m-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5282·9	729·0	729·0	136·0	St, K, La	J. pr. **40,** 130.
p-Oxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$	138	5259·7	725·9	725·9	139·1	St, K, La	J. pr. **40,** 130.
β-Resorcylsäure	$C_7H_6O_4$	154	4397·7	677·2	676·9	188·1	St, K, La	J. pr. **40,** 132.
Pyrogallolkarbonsäure	$C_7H_6O_5$	170	3731·5	634·3	633·7	231·3	St, K, La	J. pr. **40,** 133.
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	170	3733·6	634·7	634·1	230·9	St, K, La	J. pr. **40,** 132.
Chinasäure	$C_7H_{12}O_6$	192	4342·0	833·7	833·7	238·3	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 342.
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$	136	6857·3	932·6	933·2	94·8	St, K, La	J. pr. **40,** 134.
„ anderes Präparat	„	„	6855·7	932·4	933·0	95·0	St, K, La	
o-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	136	6829·4	928·8	929·4	98·6	St, K, La	J. pr. **40,** 133.
m-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	136	6827·1	928·5	929·1	98·9	St, K, La	J. pr. **40,** 134.
p-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	136	6814·9	926·8	927·4	100·6	St, K, La	J. pr. **40,** 134.
Methyl-*p*-Oxybenzoësäure, Anissäure	$C_8H_8O_3$	152	5887·3	894·9	895·2	132·8	St, K, La	J. pr. **40,** 131.
Mandelsäure, Phenylglycolsäure	$C_8H_8O_3$	152	5859·1	890·5	890·8	137·2	St, K, La	
Phenoxylessigsäure	$C_8H_8O_3$	152	5940·8	903·0	903·0	125·0	St, K, La	
Phenylpropiolsäure	$C_9H_6O_2$	146	7009·7	1023·4	1023·7	29·3	St, K, La	
Atropasäure	$C_9H_8O_2$	148	7052·6	1043·8	1044·8	77·2	O	A. Ch. (6) **20,** 379.
β-Phenylacrylsäure, Zimmtsäure	$C_9H_8O_2$	148	7038·6	1041·7	1042·3	79·7	St, K, La	J. pr. **40,** 136.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	pro Gramm-Mol. Vol.konst. Cal.	pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
14. Einbasische aromatische Säuren (Fortsetzung).								
β-Phenylacrylsäure, Zimmtsäure	$C_9H_8O_2$	148	7042·2	1042·2	1042·8	79·2	O	A. Ch. (6) **20,** 377.
β-Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure	$C_9H_{10}O_2$	150	7230·7	1084·6	1085·5	105·5	St, K, La	J. pr. **40,** 135.
Dimethylbenzoësäure, Mesitylensäure	$C_9H_{10}O_2$	150	7229·1	1084·3	1085·2	105·8	St, K, La	J. pr. **40,** 135.
p-Isopropylbenzoësäure, Cuminsäure	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7544·9	1237·4	1238·6	115·4	St, K, La	J. pr. **40,** 136.
„ „	„	„	7553·3	1238·7	1239·9	114·1	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 331.
α-Naphtoësäure	$C_{11}H_8O_2$	172	7162·8	1232·0	1232·6	77·4	St, K, La	J. pr. **40,** 137.
β-Naphtoësäure	$C_{11}H_8O_2$	172	7138·6	1227·8	1228·4	81·6	St, K, La	J. pr. **40,** 137.
β-Benzallävulinsäure	$C_{12}H_{12}O_3$	204	6927·7	1413·2	1414·1	127·9	St, K, La	
δ-Benzallävulinsäure	$C_{12}H_{12}O_3$	204	6911·6	1409·9	1410·8	131·2	St, K, La	
Diphenylessigsäure	$C_{14}H_{12}O_2$	212	7788·5	1651·5	1652·5	77·5	St, K, La	
Benzilsäure, Diphenylglycolsäure	$C_{14}H_{12}O_3$	228	7097·6	1618·3	1619·1	110·9	St, K, La	
15. Mehrbasische Säuren der aromatischen Reihe.								
m- oder Isophtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4633·2	769·1	768·8	190·2	St, K, La	J. pr. **40,** 138.
p- oder Terephtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4646·0	771·2	770·9	188·1	St, K, La	J. pr. **40,** 139.
o-Phtalsäure	$C_8H_6O_4$	166	4649·8	771·9	771·6	187·4	St, K, La	J. pr. **40,** 138.
Δ 1·4-Dihydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	168	4976·6	836·1	836·1	191·9	St, K, La	
Δ 1·5-Dihydroterephtalsäure	$C_8H_8O_4$	168	5015·8	842·7	842·7	185·3	St, K, La	
Δ 1-Tetrahydroterephtalsäure	$C_8H_{10}O_4$	170	5191·3	882·5	882·8	214·2	St, K, La	
cis-Hexahydroterephtalsäure	$C_8H_{12}O_4$	172	5395·4	928·0	928·6	237·4	St, K, La	
fum-Hexahydroterephtalsäure	$C_8H_{12}O_4$	172	5400·6	928·9	929·5	236·5	St, K, La	
Uvitinsäure, Mesidinsäure	$C_9H_8O_4$	180	5160·6	928·9	928·9	193·1	St, K, La	J. pr. **40,** 139.
α-Diphenylbernsteinsäure, krystallisiert	$C_{16}H_{14}O_4.H_2O$	288	6417·7	1848·3	1849·1	206·9	O	A. Ch. (6) **20,** 382.
α-Diphenylbernsteins., leicht löslich, wasserfrei	$C_{16}H_{14}O_4$	270	6704·8	1810·3	1811·2	175·8	St, K, La	
Dieselbe + Aceton	$C_{19}H_{20}O_5$	328	6818·2	2236·4	2237·9	238·1	St, K, La	
β-Diphenylbernsteinsäure, schwer löslich	$C_{16}H_{14}O_4$	270	6692·0	1806·8	1807·7	179·3	St, K, La	
„	„	„	6751·5	1822·9	1823·7	163·3	O	A. Ch. (6) **20,** 383.
Trimesinsäure	$C_9H_6O_6$	210	3659·5	768·5	767·6	285·4	St, K, La	J. pr. **40,** 140.
Pyromellithsäure	$C_{10}H_6O_8$	254	3066·4	778·9	777·4	369·6	St, K, La	J. pr. **40,** 141.
Mellithsäure	$C_{12}H_6O_{12}$	342	2312·4	790·8	788·2	546·8	St, K, La	J. pr. **40,** 143.
16. Säureanhydride.								
Maleïnsäureanhydrid	$C_4H_2O_3$	98	3415·4	334·7	334·1	110·9	St, K, La	

Pyromellithsäure	$C_{10}H_6O_8$	254	3066·4	778·9	777·4	565·8	St, K, La	J. pr. **40,** 141.	
Mellithsäure	$C_{12}H_6O_{12}$	342	2312·4	790·8	788·2	546·8	St, K, La	J. pr. **40,** 143.	

16. Säureanhydride.

Maleïnsäureanhydrid	$C_4H_2O_3$	98	3415·4	334·7	334·1	110·9	St, K, La	
„	„	„	3437·9	336·9	336·4	108·6	O	A. Ch. (6) **20,** 386.
Bernsteinsäureanhydrid	$C_4H_4O_3$	100	3699·9	370·0	369·7	144·3	St, K, La	
Essigsäureanhydrid, Dampf	$C_4H_6O_3$	102	4510·8	—	460·1	122·9	Th	Unt. **4,** 183.
Propionsäureanhydrid	$C_6H_{10}O_3$	130	5746·8	—	747·1	161·9	L	C. r. **101,** 1062.
Terebinsäure (Lactonsäure)	$C_7H_{10}O_4$	158	4926·3	778·3	778·6	224·2	O	A. Ch. (6) **20,** 380.
Phtalsäureanhydrid	$C_8H_4O_3$	148	5299·6	784·3	784·0	106·0	St, K, La	J. pr. **40,** 139.
Kampfersäureanhydrid	$C_{10}H_{14}O_3$	182	6824·1	1242·0	1243·2	179·8	L	A. Ch. (6) **18,** 385.
Benzoësäureanhydrid	$C_{14}H_{10}O_3$	226	6886	—	1556·2	104·8	St, Ro, H	J. pr. **36,** 3.
Diphenylmaleïnsäureanhydrid	$C_{16}H_{10}O_3$	250	7078·2	1769·5	1770·1	78·9	St, K, La	

17. Ketone.

Dimethylketon	C_3H_6O	58	7303	—	423·6	65·4	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 437.
„ Dampf	„	„	7537·9	—	437·2	51·8	Th	Unt. **4,** 176.
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	86	8569	—	736·9	78·1	L	C. r. **98,** 94.
Methylpropylketon, Dampf	$C_5H_{10}O$	86	8769·8	—	754·2	60·8	Th	Unt. **4,** 177.
Mesityloxyd	$C_6H_{10}O$	98	8634·1	—	846·1	62·9	L	C. r. **100,** 64.
Diisopropylketon	$C_7H_{14}O$	110	9172·4	—	1045·7	95·3	L	C. r. **98,** 95.
Dipropylketon	$C_7H_{14}O$	110	9244·5	—	1053·8	87·2	L	C. r. **98,** 95.
Methylhexylketon	$C_8H_{16}O$	128	9467·1	—	1211·8	92·2	L	C. r. **98,** 95.
Acetophenon	C_8H_8O	120	8345	—	1001·4	26·6	St, Ro, H	J. pr. **36,** 357.
Carvol	$C_{10}H_{14}O$	150	9165	—	1374·7	48·3	St, Ro, H	J. pr. **34,** 322.
Benzophenon	$C_{13}H_{10}O$	182	8558	—	1557·6	9·4	St, Ro, H	J. pr. **36,** 357.
Benzil	$C_{14}H_{10}O_2$	210	7736·5	1624·6	1625·5	35·5	St, K, La	
Benzoïn	$C_{14}H_{12}O_2$	212	7883·4	1671·3	1672·5	57·5	St, K, La	

18. Chinon.

Chinon	$C_6H_4O_2$	108	6061·3	654·6	654·6	47·4	B u. L	A. Ch. (6) **13,** 333.
„	„	„	6102·0	659·0	659·0	43·0	B u. R	A. Ch. (6) **13,** 309.

20. Methylester einbasischer Säuren.

Ameisensäure-Methyl, flüssig	$C_2H_4O_2$	60	3863	—	231·8	94·2	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 205.
„ „	„	„	4197·4	—	251·8	74·2	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
„ Dampf	„	„	3970	238·2	238·7	87·3	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 204.
„ „	„	„	4020·0	—	241·2	84·8	Th	Unt. **4,** 201.
Essigsäure-Methyl	$C_3H_6O_2$	74	5342	—	395·3	93·7	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
„ Dampf	„	„	5394·6	—	399·2	89·8	Th	Unt. **4,** 203.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol. konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
20. Methylester einbasischer Säuren.								
Propionsäure-Methyl, Dampf	$C_4H_8O_2$	88	6294·3	—	553·9	98·1	Th	Unt. **4,** 205.
Buttersäure-Methyl	$C_5H_{10}O_2$	102	6798·5	—	693·4	121·6	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
Isobutter-Methyl, Dampf	$C_5H_{10}O_2$	102	7028·4	—	716·9	98·1	Th	Unt. **4,** 209.
Valeriansäure-Methyl	$C_6H_{12}O_2$	116	7375·6	—	855·6	122·4	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
Benzoësäure-Methyl	$C_8H_8O_2$	136	6941	—	944·0	84·0	St, Ro, H	J. pr. **36,** 4.
p-Oxybenzoësäure-Methyl	$C_8H_8O_3$	152	5850	—	889·2	138·8	St, Ro, H	J. pr. **36,** 367.
"	"	"	5892·7	895·7	896·0	132·0	St, K, La	J. pr. **40,** 344.
Salicylsäure-Methyl	$C_8H_8O_3$	152	5913	—	898·8	129·2	St, Ro, H	J. pr. **36,** 364.
Gallussäure-Methyl	$C_8H_8O_5$	184	4360·8	802·4	801·3	226·7	St, K, La	J. pr. **40,** 346.
Methyl-*p*-Oxybenzoës. Methyl, Anissäure-Methyl	$C_9H_{10}O_3$	166	6438·0	1068·7	1069·3	121·7	St, K, La	J. pr. **40,** 345.
Phenylacrylsäure-Methyl, Zimmtsäure-Methyl	$C_{10}H_{10}O_2$	162	7486·0	1212·7	1213·6	71·4	St, K, La	J. pr. **40,** 346.
β-Naphtoësäure-Methyl	$C_{12}H_{10}O_2$	186	7534·7	1401·5	1402·4	70·6	St, K, La	J. pr. **40,** 347.
21. Methylester zwei- und mehrbasischer Säuren.								
Kohlensäure-Dimethyl	$C_3H_6O_3$	90	3774·3	—	339·7	149·3	L	A. Ch. (6) **8,** 134.
" Dampf	"	"	3973·3	—	357·6	131·4	Th	Unt. **4,** 212.
Oxalsäure-Dimethyl	$C_4H_6O_4$	118	3409·95	402·4	402·1	180·9	St, K, La	J. pr. **40,** 349.
Fumarsäure-Dimethyl	$C_6H_8O_4$	144	4602·6	662·8	662·8	177·2	O	A. Ch. (6) **20,** 386.
"	"	"	4615·9	664·7	664·7	175·3	St, K, La	J. pr. **40,** 350.
Maleinsäure-Dimethyl	$C_6H_8O_4$	144	4649·8	669·6	669·6	170·4	O	A. Ch. (6) **20,** 385.
Bernsteinsäure-Dimethyl, fest	$C_6H_{10}O_4$	146	4817·0	703·3	703·6	205·4	St, K, La	J. pr. **40,** 350.
" flüssig	"	"	4850·7	708·2	708·5	200·5	St, K, La	J. pr. **40,** 350.
Traubensäure-Dimethyl	$C_6H_{10}O_6$	178	3474·4	618·4	618·2	290·8	O	A. Ch. (6) **20,** 376.
Weinsäure-Dimethyl, rechts	$C_6H_{10}O_6$	178	3480·3	619·5	619·2	289·8	O	A. Ch. (6) **20,** 376.
m-Phtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{10}O_4$	194	5728·8	1111·4	1111·7	173·3	St, K, La	J. pr. **40,** 348.
p-Phtalsäure-Dimethyl (Terephtals.-Dimethyl)	$C_{10}H_{10}O_4$	194	5731·5	1111·9	1112·2	172·8	St, K, La	J. pr. **40,** 348.
" "	"	"	5734·3	1112·4	1112·7	172·3	St, K, La	
o-Phtalsäure-Dimethyl, flüssig	$C_{10}H_{10}O_4$	194	5773·5	1120·1	1120·4	164·6	St, K, La	J. pr. **40,** 347.
$\Delta_{1,4}$ Dihydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{12}O_4$	196	6023·8	1180·7	1181·3	172·7	St, K, La	
Δ_1 Tetrahydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{14}O_4$	198	6191·3	1225·9	1226·8	196·2	St, K, La	
fum. Hexahydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{16}O_4$	200	6363·8	1272·7	1273·9	218·1	St, K, La	
o-Ameisensäure-Trimethyl, Dampf	$C_4H_{10}O_3$	106	5652·8	—	599·2	121.8	Th	Unt. **4,** 157.
Oxytrikarballyls.-Trimethyl, Citronens.-Trimethyl	$C_9H_{14}O_7$	234	4203·1	983·5	983·5	345·5	St, K, La	J. pr. **40,** 351.
Trimesinsäure-Trimethyl	$C_{12}H_{12}O_6$	252	5129·0	1292·5	1292·5	249·5	St, K, La	J. pr. **40,** 351.
Mellithsäure-Hexamethyl	$C_{18}H_{18}O_{12}$	426	4287·3	1826·5	1827·3	427·4	St, K, La	J. pr. **40,** 351.

fum. Hexahydroterephtalsäure-Dimethyl	$C_{10}H_{16}O_4$	200	6363·8	1272·7	1273·9	218·1	St, K, La	
o-Ameisensäure-Trimethyl, Dampf	$C_4H_{10}O_3$	106	5652·8	—	599·2	121.8	Th	Unt. **4,** 157.
Oxytrikarballyls.-Trimethyl, Citronens.-Trimethyl	$C_9H_{14}O_7$	234	4203·1	983·5	983·5	345·5	St, K, La	J. pr. **40,** 351.
Trimesinsäure-Trimethyl	$C_{12}H_{12}O_6$	252	5129·0	1292·5	1292·5	249·5	St, K, La	J. pr. **40,** 351.
Mellithsäure-Hexamethyl	$C_{18}H_{18}O_{12}$	426	4287·6	1826·5	1825·6	487·4	St, K, La	J. pr. **40,** 353.

22. Äthylester einbasischer Säuren.

Salpetrigsäure-Äthyl, Dampf	$C_2H_5NO_2$	75	4456·0	—	334·2	26·3	Th	Unt. **4,** 217.
Salpetersäure-Äthyl, Dampf	$C_2H_5NO_3$	91	3560·4	—	324·0	36·5	Th	Unt. **4,** 214.
Ameisensäure-Äthyl, flüssig	$C_3H_6O_2$	74	5143	—	380·6	108·4	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 208.
„ „	„	„	5278·8	—	390·6	98·4	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
„ Dampf	„	„	5231	387·1	388·0	101·0	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 208.
„ „	„	„	5406·8	—	400·1	88·9	Th	Unt. **4,** 204.
Essigsäure-Äthyl	$C_4H_8O_2$	88	6292·7	—	553·8	98·2	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
„ Dampf	„	„	6211·4	—	546·6	105·4	Th	Unt. **4,** 207.
Milchsäure-Äthyl	$C_5H_{10}O_3$	106	5559·4	—	656·0	65·0	L	A. Ch. (6) **8,** 136.
Acetessigsäure-Äthyl	$C_6H_{10}O_3$	130	5797·3	—	753·6	155·4	L	C. r. **91,** 329.
Buttersäure-Äthyl	$C_6H_{12}O_2$	116	7090·9	—	822·5	155·5	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
Isobuttersäure-Äthyl	$C_6H_{12}O_2$	116	7290·7	—	845·7	132·3	L	A. Ch. (6) **8,** 131.
Buttersäure-Äthyl	$C_6H_{12}O_2$	116	7348·4	—	851·3	126·7	L	A. Ch. (6) **8,** 130.
Valeriansäure-Äthyl	$C_7H_{14}O_2$	130	7834·9	—	1018·5	122·5	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
Benzoësäure-Äthyl	$C_9H_{10}O_2$	150	7329	—	1099·3	91·7	St, Ro, H	J. pr. **36,** 5.
p-Oxybenzoësäure-Äthyl	$C_9H_{10}O_3$	166	6285	—	1043·3	147.7	St, Ro, H	J. pr. **36,** 368.
Salicylsäure-Äthyl	$C_9H_{10}O_3$	166	6336	—	1051·7	139·3	St, Ro, H	J. pr. **36,** 365.

23. Äthylester zwei- und mehrbasischer Säuren.

Kohlensäure-Diäthyl	$C_5H_{10}O_3$	118	5442·8	—	642·2	172·8	L	A. Ch. (6) **8,** 133.
„ Dampf	„	„	5712·7	—	674·1	140·9	Th	Unt. **4,** 213.
Oxalsäure-Diäthyl	$C_6H_{10}O_4$	146	4905·5	—	716·2	192·8	L	A. Ch. (6) **8,** 141.
Malonsäure-Diäthyl	$C_7H_{12}O_4$	160	5379·0	—	860·6	211·4	L	A. Ch. (6) **8,** 142.
Bernsteinsäure-Diäthyl	$C_8H_{14}O_4$	174	5791·3	—	1007·7	227·3	L	A. Ch. (6) **8,** 143.
α-Dimethylbernsteinsäure-Diäthyl	$C_{10}H_{18}O_4$	202	6420·1	1296·9	1298·2	262·8	O	A. Ch. (6) **20,** 383.
β-Dimethylbernsteinsäure-Diäthyl	$C_{10}H_{18}O_4$	202	6453·3	1303·6	1304·9	256·1	O	A. Ch. (6) **20,** 384.
Citronensäure-Triäthyl	$C_{12}H_{20}O_7$	276	5288·5	—	1459·6	358·4	L	A. Ch. (6) **8,** 138.

24. Ester sonstiger einsäuriger Alkohole.

Ameisensäure-Allyl, Dampf	$C_4H_6O_2$	86	6124·1	—	527·9	55·1	Th	Unt. **4,** 212.
Essigsäure-Allyl	$C_5H_8O_2$	100	6558·3	—	655·8	90·2	L	A. Ch. (6) **8,** 132.
Ameisensäure-Propyl, Dampf	$C_4H_8O_2$	88	6350·0	—	558·8	93·2	Th	Unt. **4,** 209.
Benzoësäure-Propyl	$C_{10}H_{12}O_2$	164	7652	—	1255·0	99·0	St, Ro, H	J. pr. **36,** 5.
p-Oxybenzoësäure-Propyl	$C_{10}H_{12}O_3$	180	6673	—	1201·1	152·9	St, Ro, H	J. pr. **36,** 368.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. pro Gramm cal.	Vol. konst. Cal.	Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
24. Ester sonstiger einsäuriger Alkohole (Fortsetzung).								
Salicylsäure-Propyl	$C_{10}H_{12}O_3$	180	6701	—	1206·1	147·9	St, Ro, H	J. pr. **36,** 365.
Salpetrigsäure-Isobutyl, Dampf	$C_4H_9NO_2$	103	6288·3	—	647·7	38·8	Th	Unt. **4,** 218.
Ameisensäure-Isobutyl, Dampf	$C_5H_{10}O_2$	102	7057·8	—	719·9	95·1	Th	Unt. **4,** 211.
Benzoësäure-Isobutyl	$C_{11}H_{14}O_2$	178	7933	—	1412·0	105·0	St, Ro, H	J. pr. **36,** 6.
Salicylsäure-Isobutyl	$C_{11}H_{14}O_3$	194	7042	—	1366·3	150·7	St, Ro, H	J. pr. **36,** 365.
Salpetrigsäure-Amyl, Dampf	$C_5H_{11}NO_2$	117	6945·3	—	812·6	36·9	Th	Unt. **4,** 218.
Essigsäure-Amyl	$C_7H_{14}O_2$	130	7971·2	—	1036·3	104·7	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
Valeriansäure-Amyl	$C_{10}H_{20}O_2$	172	8543·6	—	1469·5	160·5	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
Benzoësäure-Amyl	$C_{12}H_{16}O_2$	192	8177	—	1570·0	110·0	St, Ro, H	J. pr. **36,** 6.
Palmitinsäure-Cetyl	$C_{32}H_{64}O_2$	480	10153	—	4873·4	342·6	St	J. pr. **31,** 305.
„	„	„	10342·2	—	4964·3	251·7	F u. S	A. Ch. (3) **34,** 441.
25. Ester mehrsäuriger Akohole.								
Glycerin-Tribenzoat	$C_{24}H_{20}O_6$	404	6734	—	2720·5	225·5	St, Ro, H	J. pr. **36,** 354.
Trilaurin	$C_{39}H_{74}O_6$	638	8930·1	5697·4	5707·0	512·0	St u. La	J. pr. **42,** 375.
„	„	„	8945·8	—	5707·4	511·6	L	A. Ch. (6) **11,** 226.
Trimyristin	$C_{45}H_{86}O_6$	722	9085	—	6559·4	637·6	St	J. pr. **31,** 306.
„	„	„	9143·9	—	6601·9	595·1	L	A. Ch. (6) **11,** 226.
„	„	„	9196·3	6639·7	6650·5	546·5	St u. La	J. pr. **42,** 376.
Dibrassidin	$C_{47}H_{88}O_5$	732	9484·1	6942·4	6953·7	500·3	St u. La	J. pr. **42,** 370.
Dierucin	$C_{47}H_{88}O_5$	732	9519·4	6968·2	6979·5	474·5	St u. La	J. pr. **42,** 370.
Tribrassidin	$C_{69}H_{128}O_6$	1052	9714·0	10219·1	—	682·9	St u. La	J. pr. **42,** 372.
Trierucin	$C_{69}H_{128}O_6$	1052	9742·0	10248·6	10265·5	636·5	St u. La	J. pr. **42,** 373.
Mannit-Hexabenzoat	$C_{48}H_{38}O_{12}$	806	6652·5	—	5361·9	461·1	St, Ro, H	J. pr. **36,** 355.
Leinöl		—	9323	—	—	—	St	J. pr. **31,** 278.
Olivenöl		—	9328	—	—	—	St	J. pr. **31,** 278.
„ andere Sorte		—	9442	—	—	—	St	J. pr. **31,** 278.
Butterfett		—	9192	—	—	—	St	J. pr. **31,** 277.
„		—	9230	—	—	—	St u. La	J. pr. **42,** 363.
Tierfett { Schwein, Ochs, Schaf, Hund, Pferd,		—	9365	—	—	—	St	J. pr. **31,** 276.
„ { Mensch, Gans, Ente		—	9423	—	—	—	Ru	Biol. **21,** 333.
„		—	9500	—	—	—	St u. La	J. pr. **42,** 363.
Rüböl		—	9489	—	—	—	St	J. pr. **31,** 278.
26. Phenol-Ester.								
Benzoësäure-Phenyl	$C_{13}H_{10}O_2$	198	7602	—	1515·2	61·8	St, Ro, H	J. pr. **36,** 6.

„	Mensch, Gans, Ente	—	9423	—	—	—	—	Ru	Biol. **21,** 333.
„		—	9500	—	—	—	St u. La	J. pr. **42,** 363.	
Rüböl		—	9489	—	—	—	St	J. pr. **31,** 278.	

26. Phenol-Ester.

Benzoësäure-Phenyl	$C_{13}H_{10}O_2$	198	7602	—	1515·2	61·8	St, Ro, H	J. pr. **36,** 6.
Benzoësäure-*p*-Kresyl	$C_{14}H_{12}O_2$	212	7835	—	1661·0	69·0	St, Ro, H	J. pr. **36,** 8.
Benzoësäure-*o*-Xylenyl	$C_{15}H_{14}O_2$	226	8032	—	1815·2	77·8	St, Ro, H	J. pr. **36,** 8.
Benzoësäure-Pseudocumenyl	$C_{16}H_{16}O_2$	240	8203	—	1968·8	87·2	St, Ro, H	J. pr. **36,** 8.
Benzoësäure-Thymyl	$C_{17}H_{18}O_2$	254	8380	—	2128·5	90·5	St, Ro, H	J. pr. **36,** 9.
Resorcyl-Dibenzoat	$C_{20}H_{14}O_4$	318	7039	—	2238·4	124·6	St, Ro, H	J. pr. **36,** 10.

27. Nitrile.

Formonitril, Cyanwasserstoff, flüssig	CHN	27	5640·7	152·3	152·15	— 23·6	B	A. Ch. (5) **23,** 257.
„ „ Gas	„	„	5874·1	—	158·6	— 30·1	Th	Unt. **4,** 127.
„ „ „	„	„	5900·0	159·3	159·15	— 30·6	B	A. Ch. (5) **23,** 256.
Acetonitril	C_2H_3N	41	7110·6	291·5	291·65	— 0·15	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 108.
„ Dampf	„	„	7612·2	—	312·1	— 20·6	Th	Unt. **4,** 128.
Propionitril	C_3H_5N	55	8114·3	446·3	446·7	7·8	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 112.
„ Dampf	„	„	8570·9	—	471·4	— 16·9	Th	Unt. **4,** 129.
Benzonitril	C_7H_6N	104	8403·3	865·5	865·9	— 0·9	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 117.
Benzylcyanid	C_8H_7N	117	8744·6	1023·0	1023·8	— 30·3	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 124.
o-Tolunitril	C_8H_7N	117	8803·1	1030·0	1030·7	— 37·2	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 120.
Cyankampfer	$C_{11}H_{15}NO$	177	8445·3	1494·8	1496·3	55·2	B u. P	A. Ch. (6) **20,** 12.
Oxalonitril, Cyan	C_2N_2	52	4992·3	—	259·6	— 71·6	Th	Unt. **4,** 127.
„ „	„	„	5048·0	262·5	262·1	— 74·1	B	A. Ch. (5) **23,** 178.
Malononitril	$C_3H_2N_2$	66	5990·9	395·4	395·1	— 44·1	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 128.
Succinonitril	$C_4H_4N_2$	80	6824·8	545·0	545·0	— 31·0	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 131.
Glutaronitril	$C_5H_6N_2$	94	7442·0	699·55	699·8	— 22·8	B u. P	A. Ch. (6) **18,** 135.

28. Amide und Amidosäuren.

Harnstoff	CH_4N_2O	60	2465	—	147·9	84·1	St	J. pr. **31,** 283.
„	„	„	2523	—	151·4	80·6	Ru	Biol. **21,** 284.
„	„	„	2530·1	151·8	151·5	80·5	B u. P	A. Ch. (6) **20,** 15.
„	„	„	2541·9	152·5	152·2	79·8	St, K, La	
Glycocoll	$C_2H_5NO_2$	75	3053	—	229·0	131·5	St	J. pr. **31,** 285.
„	„	„	3133·6	235·0	234·9	125·6	B u. A	C. r. **110,** 885.
Alanin	$C_3H_7NO_2$	89	4357·3	387·8	388·2	135·3	St u. La	
„	„	„	4370·7	389·0	389·2	134·3	B u. A	C. r. **110,** 885.
Asparaginsäure	$C_4H_7NO_4$	133	2899·0	385·6	385·0	232·5	St, K, La	
„	„	„	2911·1	387·2	386·8	230·7	B u. A	C. r. **110,** 886.
Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$	132	3396·8	448·4	448·1	203·9	B u. A	C. r. **110,** 886.
„	„	„	3428	—	452.5	199·5	St	J. pr. **31,** 285.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol.konst Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
28. Amide und Amidosäuren (Fortsetzung).								
Asparagin	$C_4H_8N_2O_3$	132	3514·0	463·8	463·2	188·8	St, K, La	
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131	6526·1	854·9	855·9	156·6	B u. A	C. r. **110,** 886.
„	„	„	6522·9	854·5	855·5	157·0	St u. La	
Hippursäure	$C_9H_9NO_3$	179	5642	—	1009·9	146·6	St	J. pr. **31,** 284.
„	„	„	5659·3	1013·0	1012·9	133·6	B u. A	C. r. **110,** 886.
„	„	„	5668·2	1014·6	1014·5	142·0	St, K, La	
Tyrosin	$C_9H_{11}NO_3$	181	5915·9	1070·8	1071·2	154·3	B u. A	C. r. **110,** 886.
Acetamid	C_2H_5NO	59	4881·4	288·0	288·1	72·4	B u. Fo	C. r. **111,** 144.
Propionamid	C_3H_7NO	73	5967·1	435·6	436·0	87·5	B u. Fo	C. r. **111,** 144.
Succinimid	$C_4H_5NO_2$	99	4437·4	439·3	439·2	109·3	B u. Fo	C. r. **111,** 144.
Benzamid	C_7H_7NO	121	7040·5	851·9	852·3	47·2	B u. Fo	C. r. **111,** 144.
Acetanilid	C_8H_9NO	135	7526·7	1016·1	1016·8	45·7	B u. Fo	C. r. **111,** 144.
Benzanilid	$C_{13}H_{11}NO$	197	8031·5	1582·2	1583·7	17·8	B u. Fo	C. r. **111,** 144.
Harnsäure	$C_5H_4N_4O_3$	168	2621	—	440·3	167·7	St	J. pr. **31,** 285.
„	„	„	2754·0	462·7	461·4	146·6	M	C. r. **110,** 1267.
„	„	„	2749·9	462·0	460·5	147·5	St, K, La	
29. Ammoniak und Amine.								
Ammoniak	NH_3	17	5332,2	—	90·6	12·9	Th	Unt. **2,** 71.
„	„	„	5370·6	—	91·3	12·2	B	C. r. **89,** 882.
Methylamin	CH_5N	31	8276	—	256·9	9·6	Müller	Bull. Par. **44,** 609.
„	„	„	8332·3	—	258·3	8·2	Th	Unt. **4,** 134.
Äthylamin	C_2H_7N	45	9078	408·5	409·7	19·8	B	A. Ch. (5) **23,** 244.
„	„	„	9237·8	—	415·7	13·8	Th	Unt. **4,** 137.
Dimethylamin	C_2H_7N	45	9344·4	—	420·5	9·0	Th	Unt. **4,** 135.
„	„	„	9458	—	426·0	3·5	Müller	Bull. Par. **44,** 609.
Allylamin, Dampf	C_3H_7N	57	9321·1	—	531·3	— 7·8	Th	Unt. **4,** 143.
Propylamin, Dampf	C_3H_9N	59	9741·1	—	575·7	16·8	Th	Unt. **4,** 140.
Trimethylamin	C_3H_9N	59	9783	—	577·6	14·9	Müller	Bull. Par. **44,** 609.
„ **Dampf**	„	„	9874·6	—	582·6	9·9	Th	Unt. **4,** 136.
„ „	„	„	10008	590·5	592·0	0·5	B	A. Ch. (5) **23,** 246.
Isobutylamin, Dampf	$C_4H_{11}N$	73	9937·0	—	725·4	30·1	Th	Unt. **4,** 140.
Diäthylamin, flüssig	$C_4H_{11}N$	73	9820·5	—	716·9	38·6	Müller	Bull. Par. **44,** 609.

Trimethylamin	C_3H_9N	59	9783	—	577·6	14·9	Müller	Bull. Par. **44**, 609.
„ Dampf	„	„	9874·6	—	582·6	9·9	Th	Unt. **4**, 136.
„ „	„	„	10008	590·5	592·0	0·5	B	A. Ch. (5) **23**, 246.
Isobutylamin, Dampf	$C_4H_{11}N$	73	9937·0	—	725·4	30·1	Th	Unt. **4**, 140.
Diäthylamin, flüssig	$C_4H_{11}N$	73	9820·5	—	716·9	38·6	Müller	Bull. Par. **44**, 609.
„ Dampf	„	„	9918	—	724·4	31·1	Müller	Bull. Par. **44**, 609.
„ „	„	„	10061·6	—	734·5	21·0	Th	Unt. **4**, 138.
Isoamylamin, flüssig	$C_5H_{13}N$	87	9972·4	—	867·6	50·9	Müller	Bull. Par. **44**, 609.
„ Dampf	„	„	10069	—	876·4	42·1	Müller	Bull. Par. **44**, 609.
Amylamin, Dampf	$C_5H_{13}N$	87	10236·8	—	890·6	27·9	Th	Unt. **4**, 141.
Triäthylamin, flüssig	$C_6H_{15}N$	101	10280·2	—	1038·3	43·2	Müller	Bull. Par. **44**, 609.
„ Dampf	„	„	10363	—	1047·1	34·4	Müller	Bull. Par. **44**, 609.
„ „	„	„	10419·8	—	1052·4	29·1	Th	Unt. **4**, 139.
Pyridin, Dampf	C_5H_5N	79	8545·6	—	675·1	— 32·6	Th	Unt. **4**, 144.
Piperidin, Dampf	$C_5H_{11}N$	85	9809·4	—	833·8	15·7	Th	Unt. **4**, 145.
Anilin	C_6H_7N	93	8731·5	812·0	812·7	— 7·2	St, K, La	
„ Dampf	„	„	9016·1	—	838·5	— 33·0	Th	Unt. **4**, 144.
o-Toluidin	C_7H_9N	107	9007	963·75	964·7	3·8	P	C. r. **107**, 266.
m-Toluidin	C_7H_9N	107	9015	964·6	965·6	2·9	P	C. r. **107**, 266.
p-Toluidin (fest)	C_7H_9N	107	8952	957·86	958·8	9·7	P	C. r. **107**, 267.
Benzylamin	C_7H_9N	107	9043	967·6	968·6	— 0·1	P	C. r. **107**, 268.
Methylanilin	C_7H_9N	107	9094	973·1	974·0	— 5·5	P	C. r. **107**, 268.
Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	121	9434·3	1141·55	1142·9	— 11·3	St, K, La	
Diäthylanilin	$C_{10}H_{15}N$	149	9731·0	1449·9	1451·8	5·7	St, K, La	
Diphenylamin	$C_{12}H_{11}N$	169	9086·0	1535·5	1536·9	— 29·4	St, K, La	
Triphenylamin	$C_{18}H_{15}N$	245	9253·3	2267·3	2269·0	— 59·5	St, K, La	
Salpeters.-Diazobenzol	$C_6H_5N_3O_3$	167	4694·0	783·9	782·9	— 47·4	B u. V	A. Ch. (5) **27**, 196.

30. Nitroverbindungen.

Nitromethan, Dampf	CH_3NO_2	61	2965·6	—	180·9	16·6	Th	Unt. **4**, 215.
Nitroäthan, Dampf	$C_2H_5NO_2$	75	4505·3	—	337·9	22·6	Th	Unt. **4**, 216.

31. Eiweissstoffe.

Tunicin	—	4163·2	—	4163·2	—	B u. A	C. r. **110**, 931.
Chitin	—	4655·0	—	4655·0	—	B u. A	C. r. **110**, 931.
Fibroin	—	5095·7	—	5097	—	B u. A	C. r. **110**, 930.
Hausenblase	—	5240·1	—	5242	—	B u. A	C. r. **110**, 930.
Chondrin	—	5342·4	—	5345·8	—	B u. A	C. r. **110**, 929.
Conglutin	—	—	—	5362	—	St	J. pr. **31**, 281.
Osseïn	—	5410·4	—	5414	—	B u. A	C. r. **110**, 929.
Blutfibrin (drei verschiedene Präparate)	—	—	—	5511	—	St	J. pr. **31**, 280.
„	—	5529·1	—	5532·4	—	B u. A	C. r. **110**, 927.
Wolle	—	5564·2	—	5567·3	—	B u. A	C. r. **110**, 931.
Krystallisiertes Eiweiss	—	—	—	5598	—	St	J. pr. **31**, 281.

		Mol. Gew.	Verbrennungswärme pro Gramm cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Vol.konst. Cal.	Verbrennungswärme pro Gramm-Mol. Druck konst. Cal.	Bildungswärme Cal.	Beobachter	Litteraturnachweis
31. Eiweissstoffe (Fortsetzung).								
Caseïn		—	5626·4	—	5629·2	—	B u. A	C. r. **110,** 929.
„ (drei verschiedene Präparate)		—	—	—	5717	—	St	J. pr. **31,** 281.
Paraglobulin		—	—	—	5637	—	St	J. pr. **31,** 281.
Eieralbumin (zwei verschiedene Präparate)		—	—	—	5579	—	St	J. pr. **31,** 280.
„		—	5687·4	—	5690·6	—	B u. A	C. r. **110,** 927.
Fleisch, fettfrei		—	—	—	5324	—	St	J. pr. **31,** 283.
„ „		—	—	—	5345	—	Ru	Biol. **21,** 312.
„ „ und aschefrei		—	—	—	5656	—	Ru	Biol. **21,** 313.
„ aschefrei		—	5728·4	—	5731·4	—	B u. A	C. r. **110,** 927.
„ mit Wasser und Alkohol extrahiert		—	—	—	5778	—	Ru	Biol. **21,** 298.
Vitellin		—	5780·6	—	5784·1	—	B u. A	C. r. **110,** 929.
Pflanzenfibrin		—	5832·3	—	5836·5	—	B u. A	C. r. **110,** 930.
Hämoglobin		—	5910·0	—	5914·8	—	B u. A	C. r. **110,** 928.
„		—	—	—	5949	—	Ru	Biol. **21,** 314.
Kleber (Gluten)		—	5990·3	—	5994·8	—	B u. A	C. r. **110,** 930.
Eigelb		—	8112·4	—	8124·2	—	B u. A	C. r. **110,** 929.
Weizenbrot, wasserfrei		—	—	—	4302	—	St	J. pr. **31,** 283.
Roggenbrot „		—	—	—	4421	—	St	J. pr. **31,** 283.
32. Chloride.								
Chloroform, Dampf	$CHCl_3$	119·5	590·0	—	70·5	20·5	Th	Unt. **4,** 110.
Methylenchlorid, Dampf	CH_2Cl_2	85	1262·3	107·3	106·8	31·2	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 226.
Methylchlorid	CH_3Cl	50·5	3099·0	156·5	157·2	27·8	B	A. Ch. (5) **23,** 218.
„	„	„	3263·4	—	164·8	20·2	Th	Unt. **4,** 89.
Monochloräthylen	C_2H_3Cl	62·5	4579·2	—	286·2	— 7·2	Th	Unt. **4,** 97.
Monochloräthylenchlorid, Dampf	$C_2H_3Cl_3$	133·5	1692·1	—	225·9	28·1	Th	Unt. **4,** 111.
Äthylenchlorid, Dampf	$C_2H_4Cl_2$	99	2747·5	—	272·0	29·0	Th	Unt. **4,** 104.
Äthylidenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	99	2701·0	267·4	267·1	33·9	B u. Og	A. Ch. (5) **23,** 227.
„ Dampf	„	„	2747·5	—	272·0	29·0	Th	Unt. **4,** 105.
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	64·5	4990·7	—	321·9	26·1	Th	Unt. **4,** 91.
„ Dampf	„	„	5058·9	326·3	326·9	21·1	B	A. Ch. (5) **23,** 221.
Monochlorpropylen	C_3H_5Cl	76·5	5767·3	—	441·2	— 0·8	Th	Unt. **4,** 98.
Allylchlorid	C_3H_5Cl	76·5	5784·3	—	442·5	— 0·5	Th	Unt. **4,** 100.
Chloracetol, Dampf	$C_3H_6Cl_2$	113	3800·9	—	429·5	34·5	Th	Unt. **4,** 107.
Propylchlorid	C_3H_7Cl	78·5	6117·2	—	480·2	30·8	Th	Unt. **4,** 93.
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	92·5	6896·2	—	637·9	36·1	Th	Unt. **4,** 95.

Monochlorpropylen	C_3H_5Cl	76·5	5767·3	—	441·2	— 0·8	Th	Unt. 4, 98.
Allylchlorid	C_3H_5Cl	76·5	5784·3	—	442·5	— 0·5	Th	Unt. 4, 100.
Chloracetol, Dampf	$C_3H_6Cl_2$	113	3800·9	—	429·5	34·5	Th	Unt. 4, 107.
Propylchlorid	C_3H_7Cl	78·5	6117·2	—	480·2	30·8	Th	Unt. 4, 93.
Isobutylchlorid	C_4H_9Cl	92·5	6896·2	—	637·9	36·1	Th	Unt. 4, 95.
Monochlorbenzol, Dampf	C_6H_5Cl	112·5	6681·8	—	751·7	— 27·7	Th	Unt. 4, 102.
33. Bromide.								
Methylbromid, Dampf	CH_3Br	95	1891·6	179·7	180·4	17·1	B	A. Ch. (5) **23**, 220.
„ „	„	„	2100·0	—	184·7	12·8	Th	Unt. 4, 117.
Äthylbromid, Dampf	C_2H_5Br	109	3012·8	328·4	329·5	31·0	B	A. Ch. (5) **23**, 222.
„ „	„	„	3135·8	—	341·8	18·7	Th	Unt. 4, 119.
Allylbromid, Dampf	C_3H_5Br	121	3819·0	—	462·1	— 7·6	Th	Unt. 4, 122.
Propylbromid, Dampf	C_3H_7Br	123	4059·3	—	499·3	24·2	Th	Unt. 4, 120.
34. Jodide.								
Methyljodid, Dampf	CH_3J	142	1321·5	187·65	188·7	8·8	B	A. Ch. (5) **23**, 220.
„ „	„	„	1419·0	—	201·5	— 4·0	Th	Unt. 4, 125.
Äthyljodid, Dampf	C_2H_5J	156	2302·6	—	359·2	1·3	Th	Unt. 4, 126.
35. Thioverbindungen.								
Schwefelwasserstoff	H_2S	34	4020·6	—	136·7	1·6	Th	Unt. 4, 189.
Karbonylsulfid	COS	60	2183·3	—	131·0	32·3	Th	Unt. 4, 199.
Schwefelkohlenstoff, Dampf	CS_2	76	3326·2	252·8	253·3	— 20·7	B	A. Ch. (5) **23**, 209.
„ „	„	„	3488·2	—	265·1	— 32·5	Th	Unt. 2, 378.
„ flüssig	„	„	3244·7	—	246·6	— 14·0	B	A. Ch. (5) **23**, 210.
„ „	„	„	3403·9	—	258·7	— 26·1	Th	Unt. 2, 378.
„ „	„	„	3400·0	—	258·4	— 25·8	F u. S	A. Ch. (5) **34**, 450.
„ „	„	„	5217·0	396·4*)	398·1	—	B u. M	C. r. **111**, 11.
Methylmercaptan, Dampf	CH_4S	48	6225·0	—	298·8	2·5	Th	Unt. 4, 190.
Äthylmercaptan, „	C_2H_6S	62	7348·4	—	455·6	8·8	Th	Unt. 4, 192.
Dimethylsulfid, „	C_2H_6S	62	7375·9	—	457·3	7·0	Th	Unt. 4, 193.
Diäthylsulfid, „	$C_4H_{10}S$	90	8580·0	—	772·2	18·1	Th	Unt. 4, 194.
Methylsulfocyanid, Dampf	C_2H_3NS	73	5464·4	—	398·9	— 38·4	Th	Unt. 4, 196.
Methylsenföl, Dampf	C_2H_3NS	73	5371·2	—	392·1	— 31·6	Th	Unt. 4, 197.
Allylsenföl, Dampf	C_4H_5NS	99	6822·2	—	675·4	— 57·6	Th	Unt. 4, 198.
Taurin	$C_2H_7NSO_3$	125	3080·6	385·0*)	385·7	—	B u. M	C. r. **111**, 10.
Thiophen, Dampf	C_4H_4S	84	7269·0	—	610·6	— 27·3	Th	Unt. 4, 195.
Thiophen	C_4H_4S	84	7970·1	669·5*)	670·9	—	B u. M	C. r. **111**, 10.
α-Thiophensäure	$C_5H_4SO_2$	128	4618·7	591·2	592·1	85·2	St, K	
Tetrahydro-α-Thiophensäure	$C_5H_8SO_2$	132	5294·7	698·9	700·4	114·9	St, K	

Die mit *) bezeichneten Bestimmungen sind nicht direkt mit den übrigen vergleichbar, da diese sich auf die Verbrennungsprodukte Kohlensäure, Wasser und verdünnte Schwefelsäure beziehen, während bei den sonstigen Werten eine Verbrennung des Schwefels zu schwefliger Säure angenommen ist.

Über die Molekulargrösse von Schwefel, Phosphor und Jod in Lösungen.

Von

J. Hertz.

Über diese letzthin vielfach behandelte Frage habe ich einige Versuche nach der Raoultschen Gefrierpunktsmethode, und zwar mit dem Beckmannschen Apparat angestellt und bin dabei zu den folgenden Resultaten gelangt.

Benzol als Lösungsmittel ergab für Schwefel wegen der geringen Löslichkeit desselben sehr unzuverlässige Resultate, wie schon Biltz[1]) bemerkte, während ich für Lösungen von Phosphor in Benzol entgegen den Ergebnissen von Paternò und Nasini[2]) ziemlich übereinstimmende Werte erhielt, welche die Formel P_4 bestätigen.

Phosphor in Benzol.

Gewichtsteile Phosphor in 100 Teilen Benzol	Gefrierpunktserniedrigung[3])	Molekulargewicht
0·5682	0·217°	128·4
0·6435	0·256°	123·0
0·7224	0·283°	125·0
1·7222	0·650°	129·7
		$P_4 = 123·8$

Für Schwefel erwies sich Naphtalin als geeigneteres Lösungsmittel:

Gewichtsteile Schwefel in 100 Teilen Naphtalin	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht[4])
2·423	0·641°	262·3
4·332	1·115°	269·7
7·197	1·788°	279·4
		$S_8 = 256.$

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 228. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 2153. 1888. [3]) Mit Berücksichtigung der von der physikalisch-technischen Reichsanstalt festgestellten Thermometer-Korrektion. [4]) Berechnet mit der von Eykman für Naphtalin festgestellten Konstanten 69·4, vergl. diese Zeitschr. **3**, 113 und 203.

Die drei festgelegten Punkte liegen in der graphischen Darstellung sehr angenähert auf einer Geraden, welche für unendliche Verdünnung das Molekulargewicht 254 ergiebt, während 256 der Formel S_8 entspricht, welche Beckmann[1]) vermittelst Siedepunktserhöhung für Schwefel feststellte.

Für Jod, welches sich in Naphtalin mit schöner dunkelbordeauxroter Farbe löst, fand ich folgende Werte:

Gewichtsteile Jod in 100 Teilen Naphtalin	Gefrierpunktserniedrigung	Molekulargewicht
2·192	0·595°	255·5
3·087	0·800°	267·8
3·719	0·935°	276·0

$J_2 = 253$

Die Annäherung der Zahlen an $J_2 = 253$ ist ersichtlich und bestätigt das Beckmannsche Resultat,[1]) dass die rote Färbung von Jodlösungen nicht durch ein komplexeres Molekül hervorgerufen wird, wie früher vielfach behauptet wurde.

[1]) Ib. 5, 76.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Bestimmung der Oberflächenspannung der Halogene.

Von

A. A. Trussewitsch.

(Vorläufige Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium für anorganische Chemie in Warschau.)

Obgleich meine Untersuchungen noch bei weitem nicht abgeschlossen sind, sehe ich mich schon jetzt genötigt, das wenige bisher Ermittelte der Öffentlichkeit zu übergeben, da ich aus dem letzten mir soeben zu Gesicht gekommenen Hefte von Liebigs Annalen erfahre, dass die physikalischen Eigenschaften des Chlors auch von anderer Seite ermittelt werden.

Mit der Bestimmung der Oberflächenspannung des Broms haben sich Bède und Quincke beschäftigt; in Hinblick auf die Inkongruenz und Verschiedenheit der Resultate jener Forschungen habe ich eine Reihe von Beobachtungen angestellt in der Absicht, sowohl eine Erklärung für die differierenden Angaben ausfindig zu machen, als auch die Oberflächenspannung für das Brom genau festzustellen. Das Brom, mit welchem die Experimente gemacht wurden, wurde aus dem käuflichen Präparate durch Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure, sowie nachträgliche Destillation hergestellt; sein Erstarrungspunkt war ca. -14° C. Die Oberflächenspannung wurde $\gamma = \frac{hrs}{2} = \frac{a^2 s}{2}$ gesetzt, wobei a^2 aus der Differenz der Steighöhen des Broms in Kapillarröhren von verschiedenen Radien nach der Formel:

$$a^2 = \frac{r_1 r_2}{r_1 - r_2}\left(h_2 - h_1 + \frac{r_2 + f_2 - r_1 - f_1}{6}\right),$$[1])

in welcher f_1 und f_2 die Meniskhöhen vorstellen, bestimmt wurde. In den Fällen, wo sich f_1 und f_2 nicht direkt bestimmen liessen, wurden diese Grössen nach der Desains'schen Formel: $f = \frac{3a^2 r}{3a^2 + r^2}$,[2]) in welcher für a^2 eine annähernde Grösse angenommen wurde, berechnet.

[1]) Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2965. 1882.

[2]) Desains, Ann. de Chim. et de Phys. **51**, 1857.

Die Radien der Kapillarröhren wurden durch unmittelbare Messung des Durchmessers des betreffenden Querschnittes an der Stelle des Meniskus mit einer Genauigkeit bis zu 0·01 mm ermittelt. Das spezifische Gewicht s wurde den Bestimmungen von Pierre entnommen. Auf diesem Wege ergaben sich folgende Zahlen:[1])

t	s	a^2	$\gamma = \frac{a^2 s}{2}$	Erstarrungspunkt
15·2°	3·139	2·5894	4·0640	— 14°
„	„	2·4736	3·8822	„
„	„	2·7339	4·2970	„
14·7°	3·140	2·6183	4·1173	„
„	„	2·7298	4·2858	„
„	„	2·5873	4·0621	„

Dagegen resultierte aus den Beobachtungen von Quincke[2]) nach der Methode der Gewichtsbestimmung der Tropfen:
$t = 13°$; $a^2 = 2·097$; 2·128; 2·151; nach der Methode von Gay-Lussac:

$$t = 13°;\ a^2 = 2·712;\ 2·943.$$

Die mit vollkommen reinem Brom, dessen Schmelzpunkt ca. — 7° betrug, angestellten Versuche ergaben für a^2 ungefähr 3. In Ermangelung einer genügenden Zahl von Beobachtungen lässt sich die Oberflächenspannung für das Brom noch nicht definitiv feststellen. Experimente mit reinem Brom werden fortgesetzt; auch werden Bestimmungen des spezifischen Gewichtes des Broms unternommen.

Ausserdem wurde auch die Oberflächenspannung des flüssigen Chlors nach der obigen Methode bestimmt. Die Resultate sind die folgenden:[3])

t	s	a^2	γ
14·7°	1·4275	2·7290	1·9478
„	„	2·7172	1·9394

Diese Zahlen können nicht als endgültige betrachtet werden.

Arbeiten zur Bestimmung der Oberflächenspannung des Chlors und Jods und seines spezifischen Gewichts sind im Gange.

Diese Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn Prof. Potylitzin ausgeführt.

[1]) a^2 ist die Steighöhe des Broms in einer Röhre, deren Radius gleich 1 mm ist. [2]) Quincke, Pogg. Ann. **135**, 1868.

[3]) s (spezifisches Gewicht) ist den Bestimmungen von R. Knietsch entnommen; Lieb. Ann. **259**, 122. 1890.

Warschau, September 1890.

Referate.

67. Zur Konstitution der Kobaltbasen von S. M. Jörgensen. (Journ. f. pr. Ch. 41, 429—439. 1890.) Aus der inhaltreichen Abhandlung sei nur als von allgemeinem Interesse der Punkt hervorgehoben, dass in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Nilson und Petterson (sowie unveröffentlichten elektrischen Messungen des Referenten) die bisher allgemein angenommene Formulierung der Chromi-, Kobalti-, Ferri- u. s. w. Verbindungen mit hexavalenten Doppelatomen $\equiv R - R \equiv$ aufgegeben werden muss. Die erwähnten, sowie die analogen Verbindungen enthalten sämtlich nur ein Atom Metall. *W. O.*

---

68. Das Atomgewicht des Magnesiums, bestimmt durch die Zusammensetzung seines Oxyds von W. M. Burton und L. D. Vorce (Am. Chem. Journ. 12, 219—225. 1890). Magnesium wurde im Vacuum destilliert und dann durch Behandeln mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen in das Oxyd übergeführt. Die Ergebnisse sind:

Mg	*MgO*	Atomgewicht *Mg*
0·33009	0·54766	24·278
0·34512	0·57252	24·283
0·26058	0·43221	24·292
0·28600	0·47432	24·299
0·30917	0·51273	24·301
0·27636	0·45853	24·271
0·36457	0·60475	24·286
0·32411	0·53746	24·304
0·32108	0·53263	24 284
0·28323	0·46988	24·279
3·10031	5·14269	24·287

Die Zahl ist etwas niedriger, als die von Marignac gefundene 24·376. Jedenfalls beweist sie, dass der noch vielfach benutzte Wert 24·00 um mehr als ein Prozent fehlerhaft ist. *W. O.*

---

69. Revision des Atomgewichts des Goldes von J. W. Mallet (Phil. Trans. 180 A, 395—441. 1889 und Amer. Chem. Journ. 12, 73—98 und ib. 182—211. 1890). Die ungemein ausgedehnte und sorgfältige Arbeit enthält 7 Reihen von Atomgewichtsbestimmungen.

1. Reihe. Eine neutrale Lösung von Goldchlorid wurde durch einen kleinen Überschuss von Silbernitrat zersetzt, und dieser nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers und Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure titriert; in einem zweiten Anteil derselben Lösung wurde das Gold durch schweflige Säure niedergeschlagen.

Silber	Gold	Atomgewicht *Au*
12·4875	7·6075	196·762
13·8280	8·4212	196·694
11·3973	6·9407	196·688
5·5286	3·3682	196·770
4·6371	2·8244	196·723
47·8785	29·1620	196·722

Für $Ag = 107·66$ folgt $Au = 196·722$.

2. Reihe. Dieselbe Methode, angewendet auf Goldbromidlösung, ergab:

Silber	Gold	Atomgewicht *Au*
13·5149	8·2345	196·789
12·6251	7·6901	196·731
17·2666	10·5233	196·843
4.5141	2·7498	196·746
5·8471	3·5620	196·756
6·4129	3·9081	196·828
60·1807	36·6678	196·790

3. Reihe. Ungewogene Mengen von Kaliumgoldbromid wurden gelöst, die Lösung geteilt und in derselben einerseits das Gold, andererseits das zum Fällen des Broms erforderliche Silber bestimmt.

Silber	Gold	Atomgewicht *Au*
12·4851	5·7048	196·772
17·4193	7·9612	196·817
5·3513	2·4455	196·799
9·1153	4·1632	196·685
44·3710	20·2747	196·775

4. Reihe. Trimethylammoniumgoldchlorid, $N(CH^3)^3HAuCl^4$, wurde durch Hitze zersetzt.

Gewichtsverlust	Gold	Atomgewicht
7·5318	7·3754	197·218
7·8432	7·6831	197·289
5·2811	5·1712	197·209
3·3309	3·2603	197·131
2·8165	2·7579	197·210
26·8035	26·2479	197·225

5. Reihe. Kaliumaurocyanid und Kaliumsilbercyanid wurden gleichzeitig elektrolysiert. Die Versuche fielen sehr unregelmässig aus und der Verfasser schenkt ihnen kein grosses Zutrauen.

Silber	Gold	Atomgewicht
2·8849	5·2721	196·747
3·4487	6·3088	196·945
2·3393	4·2770	196·837
1·9223	3·5123	196·709
2·0132	3·6804	196·817
12·6084	23·0506	196·823

6. Reihe. Die Elektrolyse des Kaliumaurochlorids wurde mit der verdünnten Schwefelsäure verbunden; aus dem Volum des Wasserstoffs wurde das Gewicht derselben berechnet, indem der Wert von Regnault mit Rücksicht auf die Versuche von Lord Raleigh und Crafts, sowie auf die Intensität der Schwere in Paris und der Virginia-Universität korrigiert wurde; das Gewicht von 1 l Wasserstoff wurde demgemäss gleich 0·08979 gesetzt.

Gold	Wasserstoff	Atomgewicht *Au*
4·0472	0·02053	197·136
4·0226	0·02039	197·283
4·0955	0·02079	196·994
12·1653	0·06171	197·137

7. Reihe. Es wurden die Mengen Wasserstoff und Gold verglichen, welche durch gleiche Mengen Zink in Freiheit gesetzt werden. Ersterer wurde dem Volum nach gemessen und wie sub 6, berechnet.

Wasserstoff	Gold	Atomgewicht *Au*
0·15768	10·3512	196·941
0·12574	8·2523	196·894
0·12345	8·1004	196·851
0·05016	3·2913	196·848
0·05306	3·4835	196·956
0·05550	3·6421	196·865
0·56559	37·1210	196·897

Das allgemeine Mittel ist 196·910, wenn man jeder Reihe das gleiche Gewicht zugesteht. Den Reihen 5 und 6 schenkt der Verfasser indessen weniger Vertrauen, und auch die Reihe 4 scheint ihm nicht ganz frei von Zweifeln. Aus den übrigen Reihen folgt $Au = 196·796$, sehr nahe dem Werte von Krüss. Bezieht man die Zahlen auf $Ag = 107·9376$, so folgt $Au = 197·307$, wobei für die letzten Reihen das Atomgewicht des Wasserstoffs gleich 1·0026, also wahrscheinlich etwas zu niedrig in Rechnung gebracht ist. *W. O.*

---

70. Das Atomgewicht des Sauerstoffs von W. A. Noyes (Am. Chem. Journ. **12**, 441—460. 1890). In Bezug auf frühere Bestimmungen (**3**, 492) bemerkt der Verfasser, dass er inzwischen einen Rechenfehler entdeckt habe, durch dessen Verbesserung der Wert $O = 15·896$ für $H = 1$ erhalten wird. Eine neue Anzahl von Messungen wurde mit elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff gemacht. Die Ergebnisse sind:

1. Reihe.

Wasserstoff	Sauerstoff	Atomgewicht *O*
0·9443	7·5000	15·885
0·6744	5·3555	15·882
0·7866	6·2569	15·909
0·5521	4·3903	15·904
0·4274	3·3997	15·909
0·8265	6·5686	15·895
4·2113	33·4710	15·8958

2. Reihe.			
	0·5044	4·0095	15·898
	0·6325	5·0385	15·932
	0·6349	5·0517	15·913
	0·5564	4·4175	15·879
	0·7335	5·8224	15·876
	0·6696	5·3181	15·883
	3·7313	29·6577	15·8967
3. Reihe.			
	0·9323	7·4077	15·891
	0·9952	7·9045	15·885
	0·3268	2·5977	15·898
	0·7907	6·2798	15.884
	0·7762	6·1671	15·891
	1·1221	8·9131	15·887
	4·9433	39·2699	15·8978
4. Reihe.			
	1·0444	8·3017	15·898
	0·7704	6·1233	15·896
	0·8231	6·5421	15·896
	0·8872	7·0490	15·890
	0·9993	7·9403	15·892
	1·1910	9·4595	15·885
	5·7154	45·4159	15·8925

Das allgemeine Mittel ist $O = 15·896$, oder, wenn man in rationeller Weise $O = 16$ annimmt, $H = 1·0065$. Es scheint zunehmend sicherer zu werden, dass das Verhältnis $H : O$ in der That bedeutend unter dem Wert 15·96 liegt.

W. O.

---

71. Die Wirkung des Zinks auf verdünnte Schwefelsäure von F. Pullinger (Journ. Chem. Soc. 1890, 815—827). Zink wurde dreimal im Vacuum destilliert und in Kugeln gegossen. Hatten dieselben eine glatte Oberfläche, so wirkten sie so gut wie gar nicht auf Schwefelsäure; wurde die Oberfläche mit Sandpapier rauh gemacht, so fand eine reichliche Wasserstoffentwicklung statt. Sind Oxydationsmittel zugegen, so wird die Reaktion beschleunigt. Reduktionsmittel, wie Jodwasserstoff, hemmen die Wirkung; schweflige Säure hat indessen keinen Einfluss. Aus allem schliesst der Verfasser, dass bei der Berührung von völlig reinem Zink und reiner Schwefelsäure wahrscheinlich überhaupt keine Wirkung erfolgen wird.

W. O.

---

72. Über die innere Reibung von Salzlösungen von H. Brückner (Inaug.-Diss. Halle a. S. 1890, 44 S.). Ein modifizierter Apparat nach dem Typus des von G. Wiedemann angegebenen diente zu den Versuchen, bei denen sich die durch die horizontale Lage und Enge der Kapillarröhre bedingten Störungen durch anwesende Staubteilchen wieder unliebsam geltend machten. Es wurden die Lösungen einiger Chloride, sowie Gemenge dieser Lösungen untersucht, letztere speziell mit Rücksicht darauf, in welchem Verhältnis die Konzentrationen „korrespondierender“ Lösungen stehen. Unter letzteren versteht der Verfasser nach

dem Vorgange Benders solche, welche beim Vermischen Lösungen geben, deren Eigenschaften die Mittelwerte der Eigenschaften der Bestandteile sind. Als solche ergaben sich $NaCl$ und $^1/_2$ $BaCl^2$, KCl und $^2/_2$ NH^4Cl, $NaCl$ und KCl, $NaCl$ und $^2/_2$ NH^4Cl. Die beiden ersten Paare gaben korrespondierende Lösungen bei allen untersuchten Konzentrationen, die beiden letzteren aber nur bei verdünnteren Lösungen (unterhalb der Normal-Lösung); konzentriertere Lösungen, deren Gemenge in Bezug auf die Reibung den Mittelwert der einzelnen Werte zeigen, giebt es in diesen Fällen überhaupt nicht. *W. O.*

---

73. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. 21. Abhandlung: **Über die Beziehungen der Wärmewerte der festen zweibasischen Säuren zu denen der gasigen Kohlenwasserstoffe.** (Journ. f. pr. Ch. **42**, 248—259, 1890.) Ist A die Verbrennungswärme einer festen zweibasischen Säure, B die des zugehörigen gesättigten Kohlenwasserstoffs, so ist das Verhältnis $\frac{A}{B}$ annähernd konstant, im Mittel 0·97692 mit Abweichungen von + 0·0080 und — 0·0165. Man kann demnach durch Multiplikation mit dem angegebenen Faktor aus der Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffs die der Säure schätzen.

Die früher (**5**, 89) gefundene Beziehung zwischen Verbrennungswärme und elektrischer Leitfähigkeit führt zu einer entsprechenden Beziehung zwischen der letzteren und der Bildungswärme. *W. O.*

---

74. Über den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure von H. Skraup (Wien. Monatsh. **11**, 323—325. 1890). Maleïnsäure wird durch Säuren aller Art in Fumarsäure verwandelt. Die Reihenfolge ist HJ, HCl, HBr, HNO^3, $C^3O^4H^2$, $C^6H^5SO^3H$, H^2SO^4. Eine Beziehung zur „Stärke" der Säuren ist ersichtlich, doch scheint dem Verfasser keine unmittelbare Proportionalität mit dem elektrischen Leitvermögen zu bestehen. Ähnliche Erscheinungen zeigen sich am *p*-Brombenzylmaleïnsäureester. Die Versuche werden fortgesetzt. *W. O.*

---

75. Über eine neue katalytische Erscheinung, und über den Dimorphismus des Baryts von Dr. G. Bügelmann (Ztschr. f. analyt. Ch. **29**, 123—129. 1890). Stellt man Baryumoxyd durch Glühen des Hydrats her, so erhält man verschiedene Produkte, je nachdem man in Graphit- oder Platintiegeln arbeitet. Im letzteren Falle entstehen ziemlich deutliche Nadeln, welche polarisieren, wahrscheinlich hexagonal sind und das spez. Gew. 5·32 haben, im ersteren eine kryptokrystallinische Masse von 5·74 spez. Gew., welche nicht polarisiert, also regulär ist. *W. O.*

---

76. Atomgewichtsbestimmung des Mangans von J. M. Weeren (Inaug.-Diss. Halle 1890, 36 S.). Es wurde Manganoxydul in das Sulfat übergeführt. Die auf den leeren Raum bezogenen Gewichte sind:

Oxydul	Sulfat	Atomgewicht *Mn*
15·2359	32·4142	54·870
13·9686	29·7186	54·867
13·7471	29·2493	54·859

Oxydul	Sulfat	Atomgewicht *Mn*
15·5222	33·0246	54·865
14·9824	31·8755	54·867
14·6784	31·2304	54·861
88·1346	187·5126	54·865

Bei der Berechnung ist $O = 15{\cdot}96$ und $S = 31{\cdot}98$ angenommen. Reduziert man auf die rationelle Einheit $O = 16$, so folgt $Mn = 55{\cdot}002$.

Eine zweite Reihe von Bestimmungen wurde nach der Methode von Hauer ausgeführt. Sie ergab:

Sulfat	Sulfid	Atomgewicht *Mn*
16·0029	9·2228	54·860
16·3191	9·4048	54·855
15·9307	9·1817	54·871
15·8441	9·1315	54·865
16·2783	9·3819	54·868
17·0874	9·8477	54·857
97·4625	56·1704	54·863

Auf $O = 16{\cdot}000$ berechnet giebt das letzte Resultat $Mn = 55{\cdot}000$.

Die Werte stimmen sehr nahe mit dem aus den früheren Untersuchungen abgeleiteten Mittelwert 55·09 überein. *W. O.*

---

77. Die Wirkung von Chlor auf Wasser im Licht von A. Pedler (Journ. Chem. Soc. 1890, 613—625). Wenn Chlor und Wasser im Verhältnis von 1 : 64 Molekeln zusammengebracht werden, so findet keine merkbare Wechselwirkung, selbst unter dem Einfluss der tropischen Sonne (die Versuche wurden in Kalkutta ausgeführt) binnen zwei Monaten statt. Bei 1 : 140 Mol. wirken 30, bei 1 : 412 wirken etwa 80 Prozent des vorhandenen Chlors und erst bei erheblichen Verdünnungen, etwa 1 : 600 oder 700 ist die Reaktion einigermassen vollständig. Ist das Licht sehr stark, so findet der Vorgang fast genau nach dem Schema $2Cl^2 + 2H^2O = 4HCl + O^2$ statt; je schwächer das Licht wird, um so mehr überwiegt der Vorgang $Cl^2 + H^2O = 2HOCl$. Die gebildete unterchlorige Säure ist nicht stabil, sondern verwandelt sich unter dem Einflusse des Lichtes in Chlorsäure, nach dem Schema $4HClO = HClO^3 + 3HCl + O$. Auch Chlorsäure setzt sich im Licht allmählich in Überchlorsäure und Chlorwasserstoff um, doch erfolgt der Vorgang so langsam, dass er für die vorliegende Frage kaum in Betracht kommt. *W. O.*

---

78. Die Theorie des osmotischen Druckes und ihre Bedeutung für die Natur der Lösungen von Sp. M. Pickering (Phil. Mag. **29**, 490—501. 1890). In den Diskussionen über die Theorieen von van't Hoff und Arrhenius macht sich eine merkwürdige Erscheinung geltend, die in der Geschichte der Wissenschaft einigermassen allein steht. Während im allgemeinen, wenn die Grundlagen irgend einer Theorie als falsch angesehen werden, den aus diesen abgeleiteten Schlüssen das Vertrauen versagt wird, beeifern sich die Gegner der obengenannten Theorieen alle zu versichern, dass sie mit den Schlüssen vollkommen einverstan-

den sind, dass sie aber die Grundlagen, aus denen diese gezogen sind, als falsch ansehen müssen. Zu diesen Gegnern gehört auch der Verfasser.

Es erscheint von geringem praktischem Wert, diesem Thatbestande gegenüber die Diskussion früher aufzunehmen, als bis die Gegner jene Grundlagen durch andere ersetzt haben, welche plausibler sind und das gleiche oder mehr leisten, wie die bisher benutzten. *W. O.*

---

79. Die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion von J. Stefan (Wien. Ak. Ber. **98**, Nov. 1889). Ein rechteckiges Prisma aus Steinsalz wurde so mit zusammengekitteten Glasplatten umschlossen, dass nur die obere Fläche frei war, und in aufrechter Stellung in einem hohen und weiten, mit Wasser gefüllten Gefässe befestigt. Es begann alsbald der Lösungsvorgang, durch welchen sich das Prisma verkürzte, während das gelöste Salz durch Diffusion fortging; der Verlauf der Erscheinung konnte an einer auf eine der Glasplatten geätzten Millimeterskala beobachtet werden. Derselbe Versuch lässt sich ausführen, indem man eine geteilte Glasröhre mit einem Brei aus Salzpulver und gesättigter Lösung anfüllt.

Der Verfasser giebt die Theorie dieser Vorgänge, welche sich eng an die früher (Wien. Ak. Ber. **68**, 385. 1873) entwickelte Theorie der Verdampfung einer Flüssigkeit aus einem cylindrischen Gefäss anschliesst. Der Gang der Rechnung gestattet keinen kurzen Auszug; es mag daher die Bemerkung genügen, dass der Diffusionskoeffizient des Chlornatriums bei 24° gleich 1·204 gefunden wurde, wobei Centimeter und Tage als Einheiten dienen. *W. O.*

---

80. Die Analogie zwischen der Materie im gasförmigen Zustande und im Zustande verdünnter Lösungen von Dr. R. Nasini (Palermo, 1890, 109 S.). Die Arbeit enthält eine ausführliche Darstellung der Theorie von van't Hoff, sowie der dieser Theorie zu Grunde liegendeu und der durch sie hervorgerufenen Experimentaluntersuchungen. Eine solche Arbeit, welche den italienischen Fachgenossen den Zugang zu dem neuen Gebiet in sachgemässer Form vermittelt, ist immer mit Freude zu begrüssen, wenn auch der Referent in manchen Punkten mit dem Verfasser nicht übereinstimmen kann. *W. O.*

---

81. Zur Theorie der galvanischen Polarisation, insbesondere der kapillar-elektrischen Erscheinungen von E. Warburg (Wied. Ann. **41**, 1—17. 1890). Der Verfasser stellt sich die Aufgabe, neben der bisher gebräuchlichen Theorie der galvanischen Polarisation, nach welcher eine polarisierte Elektrode einem geladenen Kondensator vergleichbar ist, dessen elektrische Schichten einerseits im Metall, andererseits in den elektrisch geladenen Jonen liegen, eine andere Theorie zu entwickeln, nach welcher die Potentialdifferenzen polarisierter Elektroden ihre Ursache in Konzentrationsdifferenzen der aus dem Metall der Elektroden und dem Anion des Elektrolyts gebildeten Salze haben. Da nach den Rechnungen von Helmholtz die Potentialdifferenz eines Konzentrationselements sich als Funktion der Konzentration darstellen lässt, so kann offenbar zu jeder beobachteten Potentialdifferenz ein zugehöriges Konzentrationsverhältnis angenommen werden.

Die neue Theorie ist aus den Annahmen entwickelt, dass jeder Elektrolyt etwas von dem Metall der Elektroden auflöst, dass dieses Salz auf der Elektrodenoberfläche verdichtet werde, und dass dementsprechend der Polarisationsstrom ein Leitungsstrom, kein Ladungsstrom ist. Sie führt zum Teil zu denselben Ergebnissen, wie die Theorie von Lippmann und v. Helmholtz, führt aber weniger weit, da sie keine Beziehung zwischen dem Wert der Oberflächenspannung und dem der Potentialdifferenz an der Grenzfläche ergiebt. So interessant es ist, dass eine Reihe von Polarisationserscheinungen auch auf dem neuen Wege eine formal befriedigende Darstellung findet, so kann der Referent doch nicht seine Zweifel an der realen Bedeutung der neuen Theorie unterdrücken. Insbesondere zeigen Elektroden von Kohle dieselben Erscheinungen, wie die Metallelektroden, während doch eine Erklärung der Polarisation auf dem Wege des Verfassers in diesem Falle vollkommen ausgeschlossen erscheint, da wir keine Verbindung kennen, in welcher Kohlenstoff als Jon vorhanden wäre. Auch ist, wie erwähnt, einstweilen die Theorie von Helmholtz der neuen noch in Bezug auf den Umfang der zusammengefassten Erscheinungen überlegen. *W. O.*

---

82. Eine Lösung des Problems der Tropfelektroden von F. Paschen (Wied. Ann. **41**, 42—70. 1890). Nach einer grau in grau gemalten Schilderung des trostlosen Zustandes, in welchem die Arbeit des Referenten (**1**, 583. 1887) das Problem der Tropfelektroden gelassen hatte, teilt der Verfasser seine Methode mit. Dieselbe besteht darin, dass die Ausflussöffnung einer Tropfelektrode von 2 m Höhe so reguliert wird, bis sie einen kontinuierlichen Strahl giebt, der sich nach 0·2 bis 1 cm Länge in Tröpfchen auflöst. Die Oberfläche des Elektrolyts wird so eingestellt, dass die Stelle der Auflösung des Strahles eben unter die Oberfläche des Elektrolyts kommt; hierdurch ist die Zeit für die eigene Ladung des Strahls auf ein Minimum gebracht, und die Elektrode daher im Maximum ihrer Güte. Der Verfasser zeigt durch eine Reihe von Versuchen, dass eine solche Tropfelektrode von der Grösse der Öffnung und der Druckhöhe unabhängige Werte giebt, nur setzt die Benutzung derselben eine erschütterungsfreie Aufstellung voraus.

Versuche mittelst der verbesserten Tropfelektroden ergaben eine genügende Übereinstimmung mit den früher (**6**, 93) beobachteten Zahlen am Kapillarelektrometer; insbesondere bildete die Cyankaliumlösung keine Ausnahme mehr. Ferner wendet sich der Verfasser gegen die Annahme des Referenten, dass an der Berührungsstelle zwischen Quecksilbernitrat und Quecksilber allerdings eine Potentialdifferenz bestehe. Es scheint, dass ich meine Meinung nicht genügend klar gemacht habe; denn ich meine auch, dass eine Doppelschicht, entsprechend der geringen Oberflächenspannung, ebenda besteht. Nur besteht an der Stelle ein freier Verkehr des metallischen Quecksilbers mit den Quecksilberjonen der Lösung; wird die vorhandene „natürliche" Potentialdifferenz irgendwie zu ändern versucht, so stellt sie sich durch Aus- oder Eintritt der Jonen alsbald wieder her. Insbesondere treten bei einer Dehnung der Oberfläche alsbald aus dem Elektrolyt Quecksilberjonen in erforderlicher Anzahl in das Quecksilber über, um die natürliche Potentialdifferenz wieder herzustellen; ein geschlossener Strom kommt dabei nicht zu stande, und daher fehlt jede Wirkung auf das Galvanometer. Der Versuch im Kapillarelektrometer ist ferner nach meiner Meinung nur ein Beweis,

dass es durch äussere elektromotorische Kräfte nicht möglich ist, die Potentialdifferenz der Doppelschicht zu ändern, was ja im Wesen der hier vorliegenden unpolarisierbaren Elektrode liegt. Mir scheint es für einen konsequenten Anhänger der Helmholtzschen Theorie nicht möglich, bei der vorhandenen kleinen Oberflächenspannung die Existenz einer Doppelschicht in Frage zu stellen.

Weiter giebt der Verfasser einige Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten:

Pt, H^2SO^4 (1·03 spez. Gew.)	0·738 V
Zn, H^2SO^4 „ „	— 0·568 „
Pt, HCl (1·014) „	0·514 „
Zn, HCl „ „	— 0·536 „
Pt, KCN (1·163) „	0·636 „
Zn, KCN „ „	— 0·781 „
C, HNO^3 (1·06) „	1·245 „
Pt, HNO^3 „ „	0·879 „
Zn, HNO^3 „ „	— 0·432 „
Zn, Chromatlösung	— 1·326 „
C, „	0·473 „

Bei der Untersuchung des Daniellschen Elementes wurde zwischen Zinksulfat und Kupfersulfat eine Potentialdifferenz von etwa 0·4 V erhalten. Ein solches Ergebnis ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, da andere Sulfate nie Potentialdifferenzen untereinander geben, welche einige Zentivolt überschreiten. Vielmehr scheint das Kupfersalz irgend eine Störung in der regelmässigen Wirkung der Tropfelektrode zu bedingen, wofür auch die erheblichen Schwierigkeiten sprechen, welche der Verfasser bei der Beobachtung fand; am ehesten lässt sich vermuten, dass Kupfer unter diesen Bedingungen durch Quecksilber aus der Lösung gefällt wird. Jedenfalls muss dieser Gegenstand noch eingehend untersucht werden. Bei dem Versuch, die Potentialdifferenz zweier Lösungen von verschiedener Konzentration zu messen, ergaben sich Schwierigkeiten. Die Werte zwischen Zinksulfat von 1·034 und 1·436 spez. Gew. überstiegen nicht 4 Zentivolt.

Zum Schluss möchte der Referent mit der Anerkennung nicht zurückhalten, dass die vom Verfasser angegebene Modifikation der Tropfelektrode eine glückliche ist und die bisher vorhandenen Fehler derselben, wie es scheint, in recht vollständiger Weise beseitigt. Der Freude des Verfassers über den erlangten Fortschritt mag auch die nicht überall gerechte Beurteilung, welcher die dieser Untersuchung zu Grunde liegende ältere Arbeit des Referenten erfährt, zu gute gehalten werden. *W. O.*

---

83. Beiträge zur Theorie des Sekundärelementes von F. Streintz und G. Neumann (Wied. Ann. **41**, 97—112. 1890). Die Arbeit enthält eine Untersuchung über die elektromotorische Wirksamkeit der verschiedenen Bleiverbindungen, welche sich im Sekundärelement bilden oder bilden können. Die Stoffe waren Pb^3O, PbO, PbO^2, $Pb(OH)^2$, $PbO(OH)^2$; bei denselben steigt die elektromotorische Wirksamkeit mit dem Sauerstoffgehalt; PbO^2 leitet metallisch.

Eine an der Luft angelaufene Bleiplatte giebt in Schwefelsäure gegen Zink 0·75 bis 0·77 V, eine blanke 0·45 V. Erstere sinkt allmählich auf 0·45, und steigt dann wieder bis 0·78, letzteres geschieht auch mit einer ursprünglich

blanken Platte. Die geladene negative Platte bleibt dagegen beständig auf 0·45 V. Die Verfasser schreiben dies dem absorbierten Wasserstoff zu. Somit spielt dieser neben den Hauptstoffen, Bleisuperoxyd und Bleisulfat eine wichtige Rolle. *W. O.*

---

84. Elektromotorische Kräfte von Metallen in verschiedenen Elektrolyten von G. Magnanini (Rend. Acc. Lincei **6**, 182—185. 1890). Es wurden mittelst des vom Referenten angegebenen Kompensationselektromotors die Potentialdifferenzen von 6 Metallen in verschiedenen Elektrolyten gegen Zink in Schwefelsäure gemessen. Die Zahlen sind in Zentivolts:

	Zn	*Cd*	*Pb*	*Sn*	*Cu*	*Ag*
Schwefelsäure	00	37	51	51	101	121
Natron	— 37	20	32	0	80	96
Kali	— 42	16	32	— 1	77	104
Natriumsulfat	1	36	51	51	101	121
Natriumthiosulfat	— 6	24	45	45	39	65
Kaliumnitrat	— 12*	32	43	31	81	105
Natriumnitrit	— 12	32	51	41	95	115
Kaliumchromat	24*	43	41	41	95	121
Kaliumbichromat	73	61	78	68	124	132
Kaliumsulfat	2	35	51	52	101	124
Ammoniumsulfat	— 1	37	53	58*	102	125
Kaliumferrocyanat	— 6	34	51	41	—	88
Kaliumferricyanat	41	81	81	131	110	125
Kaliumrhodanid	— 1	33	53	52	53	73
Natriumnitrat	5	35	50	49	104	115
Strontiumnitrat	15	38	51	49	103	119
Baryumnitrat	22	39	52	53	110	121
Kaliumnitrat	—	36	48	50	105	115
Kaliumchlorat	10*	40	54	57	105	121
Kaliumbromat	15*	41	51	51	111	121
Chlorammonium	2	32	51	51	81	101
Jodkalium	3	23	41	51	61	62
Chlornatrium	—	32	51	50	81	101
Bromkalium	2	32	47	53	74	82
Chlorkalium	—	32	52	53	82	108
Natriumsulfit	— 8	29	41	31	69	103
Natriumhypobromid	18	42*	73	71*	90	99
Weinsäure	6	40	61	54	105	123
Kaliumnatriumtartrat	— 8	32	51	42*	101	120

Die Unterschiede der Zahlen der Vertikalreihen geben die Potentialdifferenzen eines Metalls in den beiden Elektrolyten; dieselben können, wie bei Zink in Kali und in Kaliumbichromat, bis über 1 Volt ansteigen. Die Lösungen waren meist normal. Die mit einem Stern bezeichneten Werte sind unsicher. *W. O.*

---

85. Über die Konstante *b* der Gleichung von van der Waals von Ph. A. Guye (Arch. Sc. phys. nat. **23**, 197—203. 1890). Die früher (**5**, 275, Ref. 58) kurz angegebenen Beziehungen zwischen der Konstante *b* (dem Kovolumen) und

dem Brechungsvermögen werden genauer dargelegt. Die Grösse b stellt das wahre Volum der sphärisch gedachten Molekeln dar. Nun besteht zwischen der Dielektrizitätskonstante k und diesem Volum nach Clausius die Beziehung $k = \frac{1+2b}{1-b}$, woraus folgt $b = \frac{k-1}{k+2}$. Da andererseits nach Maxwell $k = n^2$, wo n der Brechungskoeffizient für unendlich lange Wellen ist, so ist $b = \frac{n^2-1}{n^2+2}$, und $\frac{b}{d} = \frac{1}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2} = R$ das spezifische Refraktionsvermögen; R ist bekanntlich unabhängig vom Aggregatzustande. Ist endlich MR das molekulare Refraktionsvermögen, so ist $\frac{b}{d}M = MR$ das wahre Volum der Molekeln, und wir haben b proportional R.

W. O.

---

86. Der kritische Koeffizient und die Molekularkonstitution der Stoffe beim kritischen Punkt von Ph. A. Guye (Arch. Sc. phys. nat. **23**, 204—234. 1890). Ist ϑ die kritische Temperatur und π der kritische Druck, so bezeichnet der Verfasser das Verhältnis $\frac{\vartheta}{\pi}$ als den kritischen Koeffizienten k. Derselbe hat nach van der Waals den angenäherten Wert $k = \frac{3}{8}\frac{\varphi}{a}$, wo φ das kritische Volum ist. Andererseits ist $\varphi = 3b$, so dass b und k proportional sind. Ist V ein konstanter Faktor, so ist

$$k = V\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} = VMR,$$

wo M das Molekulargewicht und R die spezifische Refraktion ist. Es ist also der kritische Koeffizient proportional der Molekularrefraktion. Diese Beziehung wird an einer grossen Anzahl von Messungen geprüft und innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen (die ziemlich beträchtlich sind) bestätigt gefunden. Der Faktor $\frac{1}{V} = f$ bewegt sich zwischen 1·6 und 2·0, das Mittel ist 1·8, so dass wir haben

$$k = \frac{MR}{1{\cdot}8},$$

woraus $M = 1{\cdot}8\frac{k}{R}$ folgt. Kennt man somit den kritischen Koeffizienten eines Stoffes von unbekannter Konstitution, so kann man seine Molekulargrösse bestimmen.

Aus $k = \frac{MR}{1{\cdot}8}$ kann man weiter, da die Molekularrefraktion (in erster Annäherung) die Summe der Atomrefraktionen ist, die kritischen Koeffizienten der Atome ableiten, als deren Summe sich der kritische Koeffizient der Verbindung darstellt. Der Verfasser teilt eine Tabelle solcher Koeffizienten mit. Auf die Umstände, welche ausserdem das Brechungsvermögen beeinflussen (z. B. doppelte Bindung des Kohlenstoffes) ist entsprechende Rücksicht zu nehmen.

Der Verfasser zeigt alsdann die Anwendung dieser Beziehungen auf Gemenge und die aus der Formel sich ergebende Möglichkeit, solche von Verbindungen zu unterscheiden. Auch kann man die kritischen Koeffizienten der Gemenge aus denen der Bestandteile summatorisch berechnen.

Schliesslich diskutiert der Verfasser die von ihm gefundenen Ausnahmen. Die schwer verdichtbaren Gase, wie O^2, N^2, CO zeigen zu kleine Faktoren, 1·1 bis 1·4. Äthylamin, Benzol, Chloroform und Schwefelwasserstoff haben etwas zu

grosse Werte, um 2·2. Eine dritte Reihe von Stoffen mit extrem grossen Faktoren üben alle eine chemische Wirkung auf das zur Absperrung dienende Quecksilber aus, und sind deshalb auszuschliessen. Es sind CCl^4, $C^2H^4Cl^2$, Cl^2 und CS^2. Wasser und Methylalkohol endlich haben gleichfalls einen sehr kleinen Faktor, 1·1, und der Verfasser vermutet, dass dieselben beim kritischen Punkt das doppelte Molekulargewicht haben.

Die Gesamtheit dieser Ergebnisse verdient alle Beachtung. *W. O.*

---

87. Über die Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf den Dampfstrahl und über die Dissociation der Gase, insbesondere des Sauerstoffs von R. v. Helmholtz † und F. Richarz (Wied. Ann. **40**, 161—202. 1890). Die Arbeit ist eine Fortsetzung der älteren des einen Verfassers (**1**, 670). Zunächst werden weitere Bestätigungen dafür gebracht, dass chemische Vorgänge im Inneren des Dampfstrahles die Nebelbildung veranlassen, nur Chlor und Wasserstoff zeigten keine merkliche Wirkung. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr stark, und zwar nicht nur auf Wasserdämpfe, sondern auch auf solche von Anilin, Essigsäure, Benzol. Sehr stark wirkt Äther, und die Verfasser suchen die Ursache davon in der Oxydation, welche der Äther allmählich an der Luft erleidet; auch Aceton wirkt so und die Verfasser wenden auf ihn gleichfalls diese Erklärung an.

Alle diese Vorgänge erfolgen ebenso in staubfreier wie in gewöhnlicher Luft.

Weitere Studien über die Wirkungen der Elektrizität ergaben, dass die Wirkung einer elektrisierten Luftmenge länger dauert, als die Elektrisierung, dass somit in der Luft das wirksame Agens zu suchen ist. Ozon selbst ist nicht wirksam. Ferner zeigt sich eine starke Wirkung, wenn der Strahl dielektrisch polarisiert wird, also sich z. B. zwischen zwei mit den Polen eines Induktionsapparates verbundenen Konduktoren vorfindet. Eine etwaige Staubwirkung wurde experimentell ausgeschlossen. Die Wirkung trat auch in anderen Gasen, O^2, N^2, CO^2, H^2 ein. Die Verfasser führen sie auf eine elektrolytische Spaltung der Gase zurück und schreiben den freien Jonen derselben die Fähigkeit zu, die Kondensation einzuleiten. Dieser Schluss wird durch eingehende Betrachtungen chemischer Vorgänge auf Grund der von Helmholtz geäusserten Anschauungen über chemische Vorgänge erläutert. Hierzu werden ferner Versuche mitgeteilt, nach welchen Phosphor, welcher an der Luft leuchtet, sehr stark wirkt, während die fertigen Phosphornebel unwirksam sind. Auf Wasser verbrennendes Kalium und Natrium wirken sehr stark, dagegen ist salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd ganz unwirksam, ebenso fertig gebildetes Ozon. Wurde dagegen Ozon durch reduzierende Stoffe, wie Jodkalium, Kautschuk u. s. w. zerstört, so entstand eine ausserordentlich starke Wirkung. Auch hier wird angenommen, dass vorübergehend Sauerstoffmolekeln mit freien Valenzen, $-O-O-$, oder Jonen entstehen, welchen die Wirkung zuzuschreiben ist. Die Erscheinung entspricht ganz der von Meissner am „Autozon" beschriebenen. Sauerstoff, durch Elektrolyse gewonnen, wirkte nur unter solchen Versuchsbedingungen, bei denen reichliche Bildung von Wasserstoffsuperoxyd eintritt. Auch hier wird die Existenz freier Jonen im Gas angenommen. *W. O.*

---

88. Über die Polarisation der Elektroden von L. Poincaré (C. r. **110**, 950—951. 1890). Die Polarisation von Silber in geschmolzenem Natriumnitrat

beträgt 0·33 V bei 330°, sinkt auf 0·10 V bei 440° und wird in der Nähe der Zersetzungstemperatur des Salzes (470°) annähernd gleich Null. Auch bei der Benutzung anderer Elektrolyte wird die Polarisation bei der Zersetzungstemperatur Null. In manchen Fällen hat die Polarisation noch in nächster Nähe der Zersetzungstemperatur merkliche Werte, sie fällt aber sofort ab, sowie eine sichtbare Zersetzung beginnt.

Der Verfasser vermutet, dass hier ein allgemeines Gesetz vorliege, und nimmt Bezug auf die Theorie von Arrhenius. *W. O.*

---

89. Verbrennungswärme der wichtigsten Stickstoffverbindungen des Tierkörpers und ihre Rolle bei der Entwickelung der tierischen Wärme von Berthelot und André (C. r. **110**, 925—934. 1890). Da die hier mitgeteilten Werte ausschliesslich physiologisches Interesse haben, so kann an dieser Stelle der Hinweis genügen. *W. O.*

---

90. Über die molekularen Brechungsvermögen gelöster Salze von E. Doumer (C. r. **110**, 957—958. 1890). Vgl. **6**, 86. *W. O.*

---

91. Über die Leitfähigkeit der Verbindungen des Ammoniaks und Anilins mit den Oxybenzoësäuren von D. Berthelot (C. r. **110**, 1066—1069. 1890). Die beschriebenen Erscheinungen sind zum Teil schon bekannt, zum Teil lassen sie sich aus bekannten Thatsachen ableiten. *W. O.*

---

92. Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen (Alkohole der Fettreihe) von Ph. Barbier und L. Roux (C. r. **110**, 1071—1074. 1890). In der Reihe der Alkohole vom Methyl- bis zum Octylalkohol lassen sich die Produkte der Cauchyschen Konstante B mit dem Molekulargewicht des Alkohols M durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$BM = -3{\cdot}934 + 0{\cdot}43192\,M + 0{\cdot}00027126\,M^2.$$

Die molekulare Dispersion $\frac{BM}{d}$, wo d die Dichte ist, lässt sich durch

$$\left(\frac{B}{d} - 0{\cdot}5707\right) M = -5{\cdot}7617$$

darstellen. Ferner wird folgende Gleichung aufgestellt:

$$(B - 0{\cdot}635)\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = -1{\cdot}07$$

Ähnliche Formeln werden für die sekundären Alkohole gegeben, wobei die Konstanten der beiden letzten Formeln ihre Werte behalten. An ungesättigten Alkoholen wurde, wie bekannt, eine viel grössere Dispersion beobachtet. *W. O.*

---

93. Über die Bestimmung des Molekulargewichtes beim kritischen Punkt von Ph. A. Guye (C. r. **110**, 1128—1131. 1890). Vgl. **5**, 275.

W. O.

---

94. Über die Chlorosalze des Iridiums und das Atomgewicht dieses Elements von A. Joly (C. r. **110**, 1131—1134. 1890). Das Ammoniumiridochlorid, $(K)^3 IrCl^6$ wurde durch Wasserstoff reduziert und gab:

Salz	Iridium
1·5950	0·5881
1·6386	0·6037
2·6276	0·9689

woraus $Ir = 193·09$ $(O = 16)$ folgt.

Das Ammoniaksalz gab:

Salz	Iridium
1·5772	0·6627
1·6056	0·6742

woraus $Ir = 193·30$. Die Zahlen stimmen mit denen von Seubert überein.

W. O.

---

95. Über die isomeren Zustände des Chrombromids von A. Recoura (C. r. **110**, 1029—1032. 1890). Chromsäure wird mit einem Überschuss Bromwasserstoffsäure von 50% eingedampft; es krystallisiert dann $CrBr^3 \cdot 6H^2O$ von lebhaft grüner Farbe. In Wasser gelöst, zeigt es gleichfalls eine grüne Farbe, welche sehr schnell blau und violett wird; einige Stunden genügen. Augenblicklich erfolgt der Übergang, wenn man durch ein Alkali Chromoxyd fällt, und dasselbe alsbald wieder in Bromwasserstoff auflöst. Die Wärmeentwickelung beim Fällen mit Natron beträgt bei der frischen Lösung 331 K, bei der umgewandelten 216 K; die Umwandlungswärme ist somit 115 K.

In einer späteren Mitteilung (C. r. **110**, 1193—1195) wird die Darstellung eines blauen Chrombromids beschrieben. Eine konzentrierte Auflösung des blauen Salzes wird zum Sieden erhitzt, abgekühlt und unter Abkühlen mit Bromwasserstoffgas gesättigt: es krystallisiert dann ein isomeres $CrBr^3 \cdot 6H^2O$, welches sich mit $+ 143·5$ K in Wasser löst, während das grüne Salz $- 6·8$ giebt. Die Lösung ist violett und giebt beim Neutralisieren 216 K.

Das feste blaue Bromid ist unbeständig und wandelt sich unter mancherlei Umständen in das grüne Salz um. Dabei entwickelt sich eine geringe Wärmemenge von 22 K.

W. O.

---

96. Über die isomeren Inosite und ihre Umwandlungswärme von Berthelot (C. r. **110**, 1244—1246. 1890). Rechts-Inosit löst sich mit $- 20·5$ K, Links-Inosit mit $- 20·3$ K; beide Werte sind als gleich anzusehen. Beide Lösungen geben beim Vermischen keine Wärmetönung. Die Verbindung beider löst sich mit $- 77·4$ K, so dass die Verbindung der optisch symmetrischen Stoffe im festen Zustande 36·6 K entwickelt. Der nicht spaltbare inaktive Stoff gab die Lösungswärme $- 33·8$ K für $C^6H^{12}O^6$.

W. O.

---

97. Änderung der Elastizität des Glases mit der Temperatur von E. H. Amagat (C. r. **110**, 1246—1249. 1890). Bestimmungen dieser Art sind notwendige Vorarbeiten für die Benutzung von gläsernen Piezometern zur Messung der Kompressibilität der Flüssigkeiten. Der Verfasser hat entsprechende Versuche

begonnen, indem er Piezometer aus Glas bei verschiedenen Temperaturen einem äusseren Drucke aussetzte. Die Resultate sind:

	I	%	II	%	III	%
0°	202·7	2·95	205·7	2·71	182·8	4·10
100°	208·7	3·25	211·3	2·99	190·3	6·68
200°	215·5		218·6		203·0	

Die Zahlen stellen die Deformationen durch einen Aussendruck von 200 Atm. bei den vorbezeichneten Temperaturen dar; I und II beziehen sich auf gewöhnliches, III auf Krystallglas. Wie man sieht, nehmen die Werte mit der Temperatur langsam zu. *W. O.*

---

98. Bildungswärme der Harnsäure und der Alkaliurate von C. Matignon (C. r. **110**, 1267—1270. 1890). Die Verbrennungswärme der Harnsäure ist 4627 K für konstantes Volum und 4614 für konstanten Druck. Bikaliumurat löst sich in verdünnter Kalilösung (um Hydrolyse zu vermeiden) mit — 60 K. Feste Harnsäure löst sich mit 65 K in überschüssiger Kalilauge. Die Lösungswärme des Monokaliumurats ist — 84 K; in Kalilösung werden — 46 K entwickelt. Ähnliche Zahlen, deren Anführung ohne Interesse ist, wurden für die Natrium- und Ammoniumsalze erhalten. *W. O.*

---

99. Verbrennungswärme einiger schwefelhaltiger Verbindungen von Berthelot und Matignon (C. r. **111**, 9—11. 1890). In der kalorimetrischen Bombe verbrennen schwefelhaltige Stoffe vollständig bei Gegenwart von Wasser; der Schwefel findet sich als Schwefelsäure. Es wurden folgende Verbrennungswärmen gemessen:

	konst. Volum	konst. Druck
Thiophen C^4H^4S	6695 K	6709 K
Taurin $C^2H^2NSO^3$	3850 „	3857 „
Schwefelkohlenstoff CS^2	3964 „	3981 „

W. O.

---

100. Untersuchungen über einige Zuckerarten von Berthelot und Matignon (C. r. **111**, 11—14. 1890).

	Verbrennungswärme	
	konst. Volum	konst. Druck
Erythrit $C^4H^{10}O^4$	5023 K	5026 K
Arabinose $C^5H^{10}O^5$	5571 „	5571 „
Xylose $C^5H^{10}O^5$	5607 „	5607 „

W. O.

---

101. Über die Messung der Dampfdrucke von Lösungen von G. Charpy (C. r. **111**, 102—103. 1890). Der Verfasser schlägt für diese Messungen die Anwendung des Kondensationshygrometers von Daniell vor. Der Gedanke ist bekanntlich nicht neu. *W. O.*

---

102. Über die Gesetze von Berthollet von A. Calson (C. r. **111**, 103—106. 1890). Der Verfasser sucht die Ausnahmen von dem sogenannten Gesetz von Berthollet, nach welchem unlösliche Verbindungen, welche sich unter gege-

benen Umständen bilden können, auch bilden müssten, unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen, indem er die Basen je nach ihrer Stärke in Gruppen einteilt und spezielle Regeln für diese aufstellt.

(Eine allgemeine Lösung des Problems ist durch die Theorie der elektrolytischen Dissociation gegeben. Ref.) *W. O.*

---

103. Neue Untersuchungen über die relative Beständigkeit der Salze für sich und in wässeriger Lösung. Anilinsalze von Berthelot (C. r. **111**, 135—144. 1890). Anilinsulfat hat eine Lösungswärme von — 46 K. Die Neutralisationswärme ist für ein Äquivalent 86·3 K. Die Lösungswärme des Anilins ist — 0·447 $(t - 12^0)$ K. Ein zweites Äquivalent Schwefelsäure wirkt auf die Lösung des neutralen Sulfats mit — 8·1 K. Anilin hat auf dasselbe keine Wirkung. Bei der Zersetzung mit Natron werden 62 K, mit Ammoniak 52 K entwickelt.

Essigsäure und Anilin geben in verdünnter Lösung 15·3 K; ein Überschuss sowohl der Säure wie der Basis giebt Wärmeentwickelung.

Benzoësäure und Anilin schmelzen zusammen und geben beim Erkalten eine krystallinische Masse, die sich mit — 47·9 K in Wasser auflöst und in Lösung mit Natron 85·0 K entwickelt. Die Neutralisationswärme (alles gelöst) ist darnach 50 K. *W. O.*

---

104. Bildungswärme einiger Amide von Berthelot und Fogh (C. r. **111**, 144—146. 1890).

	Lösungswärme	Verbrennungswärme konst. Vol.	konst. Druck
Acetamid C^2H^5NO	— 18·5 *K*	2880 *K*	2881 *K*
Propionamid C^3H^7NO	— 9·7 „	4356 „	4360 „
Benzamid C^7H^7NO	—	8519 „	8523 „
Succinimid $C^4H^5NO^2$	—	4393 „	4392 „
Acetanilid C^8H^9NO	—	10161 „	10168 „
Benzanilid $C^{13}H^{11}NO$	—	15822 „	15837 „

Die Amide bilden sich aus Säure und Ammoniak unter Wärmeverbrauch, ähnlich wie die meisten Ester, die Anilide unter Wärmeentwickelung. *W. O.*

---

105. Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen. Äther, von Ph. Barbier und L. Roux. Bei den Äthern der gesättigten Alkoholradikale wächst die Dispersionskonstante B der Cauchyschen Formel, sowie die spezifische Dispersion $\frac{B}{d}$ mit dem Molekulargewicht. Befindet sich Allyl in der Verbindung, so bleibt die spezifische Dispersion konstant. Ist Benzyl im Äther enthalten, so nimmt die spezifische Dispersion mit steigendem Molekulargewicht ab, die molekulare dagegen um je 8·2 Einheiten für jedes CH^2 zu.

Vergleicht man die molekularen Dispersionen der Äther mit denen der entsprechenden Alkohole und der des Wassers, so ergiebt sich jene gleich der Summe der Werte der Alkohole minus dem des Wassers. *W. O.*

---

106. Untersuchungen über die Dispersion der organischen Verbindungen. Fette Säuren. Von Ph. Barbier und L. Roux (C. r. **111**, 235—236. 1890). Die molekulare Dispersion nimmt um nahezu die gleiche Grösse von etwa 8 Einheiten für jedes CH^2 in den homologen Reihen zu. Isomere Verbindungen haben nahezu gleiche Dispersion. *W. O.*

---

107. Über das Drehvermögen des Kampfers in verschiedenen Ölen von P. Charbot (C. r. **111**, 231—232. 1890). Die spezifische Drehung des Kampfers ergiebt sich nahe gleich in den mittelst verschiedener fetter Öle hergestellten Lösungen, indem sie zwischen den Grenzen 56° 47′ und 54° 7′ schwankt. *W. O.*

---

108. Über die Malonate des Lithiums. Über das Silbermalonat. Von G. Massol (C. r. **111**, 233—235. 1890). Der Verfasser hat sich offenbar vorgesetzt, die gesamte Thermochemie der Malonate experimentell zu bearbeiten. Die Mitteilung der einzelnen Zahlenwerte würde kein besonderes Interesse haben. *W. O.*

---

109. Über die Teilung des Schwefelwasserstoffs zwischen den Metallen zweier gelöster Salze von G. Chesneau (C. r. **111**, 269—271. 1890). Lösungen von Kupfernitrat und Bleinitrat wurden in äquivalenten Mengen der Wirkung wechselnder, aber stets unzureichender Mengen Schwefelwasserstoff ausgesetzt. Wie zu erwarten war, liessen sich keine einfachen Beziehungen entdecken. Im allgemeinen wurde mehr Kupfer als Blei gefällt, doch war das Verhältnis zwischen beiden von der Dauer des Versuches in hohem Masse abhängig. *W. O.*

---

110. Reaktionen der Salze der Alkaloide von A. Colson (C. r. **111**, 266—268. 1890). Piperidin, in Wasser gelöst, fällt aus Kalksalzen Kalk, obwohl die Reaktionswärme in wässeriger Lösung einen negativen Wert hat, entgegen dem „Prinzip“ von Berthelot. Die Bildungswärme des festen Chlorhydrids ist geringer, als die des Chlorammoniums; nach Berthelot müsste also Piperidin die schwächere Base sein, während thatsächlich das Gegenteil der Fall ist.

Ebenso ist die Bildungswärme des Anilinchlorhydrids grösser als die des Pyridinchlorhydrids, sowohl im gelösten wie im festen Zustande. Trotzdem treibt Pyridin das Anilin unmittelbar aus seinen Salzen aus.

Es ist bemerkenswert, dass nunmehr auch in Frankreich der Widerstand gegen die Alleinherrschaft des Berthelotschen „Prinzips“ an die Öffentlichkeit zu treten beginnt. *W. O.*

---

111. Gleichgewichte und gegenseitige Verdrängung der flüchtigen Basen von Berthelot (C. r. **111**, 289—296. 1890). Berthelot hat die vorstehenden Bemerkungen Colsons einer umgehend erfolgten sehr ausführlichen Entgegnung gewürdigt. Er betont von neuem die beiden Prinzipien, von denen die chemische Statik beherrscht sei, das der grössten Arbeit, und das der Dissociation. Nach dem ersten sind nur ausschliessliche Vorgänge, nämlich die mit der grössten Wärmeentwickelung möglich, nach dem zweiten aber kann die Dissociation der vorhandenen Verbindungen unter Wärmeverbrauch vor sich gehen,

worauf die Bestandteile sich beliebig anderweit verbinden können. Da nun in jedem gegebenen Falle irgend eine der beteiligten Verbindungen als dissociiert angenommen werden kann, so kann ersichtlicher Weise jede Reaktion, die Wärme verbraucht, mit den „Prinzipien" in Einklang gebracht werden, und es bedarf daher eigentlich keiner Nachweise dieser Möglichkeit in jedem einzelnen Falle. *W. O.*

---

112. Die Gesetze des Oberflächendruckes und der Oberflächenspannung in elementarer Darstellung von H. Januschke (Jahresber. der Staats-Ober-Realschule in Troppau. Troppau, 1890, 52 S.). Die sehr dankenswerte Abhandlung entspricht ihrem Titel, indem sie eine umfassende Darstellung der genannten Erscheinungen in bequem zugänglicher Form bietet. Besonders hervorgehoben zu werden verdient die eingehende Berücksichtigung des Normaldruckes (K der Theorie von Laplace), welcher in den bisher üblichen Darstellungen meist zu kurz kommt. Die Litteratur ist bis in die neueste Zeit berücksichtigt.

Ein Auszug verbietet sich bei einer derartigen Abhandlung, deren Schwerpunkt in der Form der Darstellung liegt, von selbst. Denjenigen, welche sich in dem viel zu wenig gekannten Gebiet der Oberflächenwirkungen, welche uns in nächster Zeit den besten Zugang zum Studium der sogenannten Molekularkräfte bieten werden, zu orientieren wünschen, kann der Referent die vorliegende Abhandlung trotz einiger abweichender Ansichten nur empfehlen. *W. O.*

---

113. Über Hämoglobin von M. Siegfried (Archiv f. Anat. u. Physiol. 1890, 385—400). Vergleichende Versuche über die Sauerstoffmengen, welche einerseits durch Auspumpen aus Blut, resp. Oxyhämoglobinlösung entfernt werden können, andererseits durch Titration mit Hydrosulfitlösung bis zum Verschwinden der Oxyhämoglobinstreifen angezeigt werden, führten zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden lange bevor der auspumpbare Sauerstoff entfernt ist; es kann also Blut, welches spektroskopisch kein Oxyhämoglobin erkennen lässt, noch beträchtliche Mengen locker gebundenen Sauerstoffs enthalten. Diese Thatsache ist geeignet, einige bisher unverständliche Anomalien in der Statik des Blutsauerstoffs aufzuklären. *W. O.*

---

114. Untersuchungen über die Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen von L. Henry (Bull. Ac. Belg. B. **19**, 339—347. 1890). Der Verfasser hat schon früher wiederholt gezeigt, dass isomere Verbindungen um so niedrigere Siedepunkte haben, je näher vorhandene negative Gruppen einander stehen. Es werden neue Beispiele beigebracht:

	Siedepunkt
$CN \cdot CH(C^2H^3O^2) - CH^2 - CH^3$	186°
$CN \cdot CH^2 \cdot CH(C^2H^3O^2) \cdot CH^3$	210°
$CN \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2(C^2H^3O^2)$	237°

W. O.

---

115. Spezifische Gewichte, spezifische Wärmen und Lösungswärmen übersättigter Salzlösungen von V. Bindel (Wied. Ann. **40**, 370—398. 1890).

Die Abhandlung beginnt mit der Mitteilung einiger Handgriffe zur Herstellung übersättigter Lösungen. Die Bestimmungen der verschiedenen Eigenschaften führen zu Resultaten, welche sich durchweg den an ungesättigten Lösungen bekannten anschliessen. So ist der Valsonsche Satz von den „Moduln" der Dichte auch auf übersättigte Lösungen anwendbar, die spezifischen Wärmen zeigen die bekannten Eigentümlichkeiten, die Kurven der Molekularvolume und der Molekularwärmen entsprechen einander u. s. w. *W. O.*

116. Das Volum der Flüssigkeiten und seine Beziehung zu Druck und Temperatur von C. Barus (Am. Journ. of Sc. (3) **39**, 478—511. 1890). Nach einer sehr vollständigen Übersicht der bisherigen Arbeiten über Kompressibilität beschreibt der Verfasser seine eigenen Versuche, die sich auf Äther, Alkohol, Palmitinsäure, *p*-Toluidin, Diphenylamin, Caprinsäure, Paraffin, Thymol und einige andere Verbindungen beziehen, und unterwirft sie einer eingehenden Diskussion. Eine kurze Darstellung derselben ist kaum ausführbar, weshalb auf das Original verwiesen werden muss. *W. O.*

117. Über die latente Wärme der verflüssigten Gase von M. E. Mathias (A. ch. ph. (6) **21**, 69—144. 1890). Die Grundlage des angewendeten Verfahrens ist schon früher (**2**, 508) mitgeteilt worden; es beruht darauf, dass man die durch die Verdampfung dem Kalorimeter entzogene Wärme demselben durch Zufügung von Schwefelsäure zum Kalorimeterwasser wieder zuführt, und aus dem Verbrauch an dieser auf den Wärmeverbrauch zurückschliesst. Die Abhandlung enthält eine sehr ausführliche Beschreibung des Verfahrens. Die Ergebnisse werden durch die folgenden Formeln dargestellt:

$$\text{Schwefeldioxyd } \lambda = 91{\cdot}87 - 0{\cdot}384\,t - 0{\cdot}000340\,t^2.$$

Das quadratische Glied hat bis etwa 40° keinen in Betracht kommenden Einfluss.

$$\text{Kohlendioxyd } \lambda^2 = 118{\cdot}485\,(31 - t) - 0{\cdot}4707\,(31 - t)^2.$$

Die latente Wärme wird bei 31° Null; die Versuche sind bis 30°8 geführt. Mit der Formel: $\lambda = T(u' - u)\,\frac{dp}{dt}$ zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Stickstoffoxydul gab $\lambda^2 = 131{\cdot}75\,(36{\cdot}4 - t) - 0{\cdot}928\,(36{\cdot}4 - t)^2$. In der Abhandlung sind ausser diesen gewöhnlichen (auf 1 g bezogenen Verdampfungswärmen noch die inneren und äusseren, sowie die molekularen Verdampfungswärmen berechnet, worauf hier verwiesen werden muss. Eine Untersuchung der latenten Wärme der gesättigten Dämpfe führt zu dem Schluss, dass in der Nähe des kritischen Punktes dieselbe stets negativ sein muss; alle Dämpfe verhalten sich wie die des Wassers, d. h. sie verflüssigen sich beim Entspannen. Dieser Satz bestimmt auch einige Verhältnisse in grösserer Entfernung von der kritischen Temperatur. Giebt es z. B. einen Inversionspunkt, wo die Werte vom Negativen ins Positive übergehen, so muss ein zweiter, entgegengesetzter, in der Nähe des kritischen Punktes vorhanden sein. *W. O.*

118. Untersuchungen über einige metallische Hyposulfite von J. Fogh (A. ch. ph. (6) **21**, 43—68. 1890). Vgl. Ref. **6**, 84. *W. O.*

119. Zur Konstitution der Lösungen von Fr. Rüdorff (Ber. **23**, 1846—1851. 1890). Um zu entscheiden, ob gewisse Salze in ihren Lösungen zu Doppelsalzen zusammentreten, oder nicht, bestimmt der Verfasser die Gefrierpunktserniedrigungen derselben erst für sich, dann im gemengten Zustande. Auch stellt er zwei Lösungen dar, welche gleiche Gefrierpunkte haben, und untersucht, ob nach dem Vermischen derselbe Gefrierpunkt gefunden wird. Die Versuche sind zur Widerlegung „vorgefasster theoretischer Ansichten" Anderer angestellt, doch scheinen solche auch bei der Verwertung der Ergebnisse vom Verfasser nicht völlig vermieden zu sein. Denn der Verfasser schliesst beispielsweise, dass bei einem Gemenge von Chlorammonium und Chlornatrium keine gegenseitige Einwirkung stattfinde, da die berechnete Gefrierpunktserniedrigung 2·52, die beobachtete 2·45° (Unterschied 0·07°) betrug. Daraus aber, dass die berechnete Gefrierpunktserniedrigung 3·00°, die beobachtete 2·95° (Unterschied 0·05°) bei einem Gemenge aus Kupferchlorid und Salmiak betrug, schliesst er, dass beide Salze sich zu einem Doppelsalz vereinigen. *W. O.*

120. Zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck von O. Schall (Ber. **22**, 140—146. 1889). Eine V. Meyersche Birne wird mit einem Manometer verbunden und auf einen bestimmten Unterdruck ausgepumpt. Dann wird aus einer Gasbürette, welche an das Verbindungsrohr von Birne und Manometer seitlich angezweigt ist, ein gemessenes Volum trockener Luft in den Apparat gelassen, und die zugehörige Druckzunahme notiert. Alsdann bringt man die Substanz zum Verdampfen und ermittelt die dazu gehörige Druckzunahme. Dann verhalten sich die reduzierten Volume von Dampf und Luft wie die gemessenen Druckzunahmen, woraus leicht die Dampfdichte zu berechnen ist.

In einer Erweiterung der Abhandlung, betreffend Dichtebestimmung (Ber. **23**, 919—924. 1890) ersetzt der Verfasser die Zuführung eines gemessenen Luftvolums durch die Entwickelung eines Gases aus einer gewogenen Menge Substanz, z. B. Kohlendioxyd aus Soda. Der erforderliche einfache Apparat wird beschrieben, ebenso eine einfache Heizvorrichtung.

Eine zweite Erweiterung der letzten Abhandlung, betreffend Dampfdichtebestimmung (Ber. **23**, 1701—1705. 1890), bringt einige Versuchsreihen, welche die Anwendbarkeit des Verfahrens auch bei hohen Temperaturen zeigen. Für Schwefel wird eine Dichte, entsprechend der Formel S^8 in Phenanthrendampf gefunden, doch sollen die Versuche fortgesetzt werden. *W. O.*

121. Zur Kenntnis der Kohlehydrate. I. von A. Wohl (Ber. **23**, 2084—2110. 1890). Wenn man konzentrierte Zuckerlösungen bei erhöhter Temperatur mit Säure invertiert, so macht sich ein progressiver Rückgang der Linksdrehung geltend, welcher denselben Gesetzen folgt, wie die Inversion selbst, nur sehr viel langsamer verläuft und wegen der Braunfärbung der Lösung nicht weit verfolgt werden kann. Der Verfasser stellt fest, dass es sich hier nicht um eine Rückbildung von Rohrzucker handelt, sondern dass die „Reversion" durch die Umwandlung der Lävulose in ein Kondensationsprodukt, Lävulosin genannt (das noch nicht isoliert wurde) bedingt wird. Auch Glukose wird durch Säuren langsam verändert, wobei die Rechtsdrehung erhöht wird.

Diese Beobachtungen, welche für die Kenntnis der Umwandlungen der Kohle-

hydrate von wesentlichem Interesse sind, legen die Frage nahe, ob nicht die bisherige Benutzung der Inversionsgeschwindigkeit zu Affinitätsmessungen an Säuren zu verwerfen sei. Indessen verlaufen diese sekundären Vorgänge mit so geringer Geschwindigkeit, dass eine messbare Störung nur in den letzten Phasen des Inversionsvorganges zu erwarten ist. Um die hier möglichen Fehler unter den Wert der übrigen Versuchsfehler herabzudrücken, wäre höchstens die Vorsicht zu beobachten, dass man die Messungen auf den ersten Teil des Inversionsvorganges, etwa so lange noch Rechtsdrehung vorhanden ist, beschränkt.

Der übrige Inhalt der Abhandlung ist von vorwiegend speziell chemischem Interesse. *W. O.*

---

122. Über die Molekularrefraktion der Nitrate von Richard Löwenherz (Ber. **23**, 2180—2182. 1890).

	R_D	R_D^2
Äthylnitrat	31·62	19·24
Propylnitrat	39·34	23·87
Isobutylnitrat	47·14	28·54
Amylnitrat	54·79	33·09

R ist das Refraktionsäquivalent nach der Formel

$$(n^2-1)\frac{M}{d},\ R^2 \text{ nach } \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}.$$

Der Verfasser findet die Ergebnisse der Messungen in vollkommenem Einklange mit der Annahme fünfwertigen Stickstoffs in den Nitraten. *W. O.*

---

123. Die Siedetemperaturkurven der Körper sind eine Funktion ihrer chemischen Natur. Einfache Regel zur Bestimmung der Siedepunkte organischer Körper bei vermindertem Druck von Meyer Wildermann (Ber. **23**, 1254—1264. 1890). Die von Ramsay und Young aufgestellte Regel, dass das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen analoger Stoffe bei gleichem Druck konstant, d. h. unabhängig vom Werte dieses Druckes ist, wird vom Verfasser von neuem aufgestellt und an Messungen verschiedener Forscher geprüft.

Hieran schliessen sich einige Mitteilungen (Ber. **23**, 1468; **23**, 2146; 1890) über den Einfluss der chemischen Natur der Verbindungen auf den Wert dieser Verhältniszahlen. *W. O.*

---

124. Über die optischen Isomeren des Traubenzuckers, der Gluconsäure und der Zuckersäure von E. Fischer (Ber. **23**, 2611—2624. 1890). Im Laufe seiner erfolgreichen synthetischen Untersuchungen in der Zuckerreihe hat der Verfasser eine Anzahl optisch entgegengesetzter Isomeren hergestellt. Die spezifischen Drehungen sind:

l-gluconsaurer Kalk	— 6·64°
d-gluconsaurer Kalk	+ 6·66°
l-Glucose	— 51·4°
d-Glucose (Traubenzucker)	+ 52·6°

W. O.

---

125. Kalorimetrische Untersuchungen. 22. Abhandlung. Über die Fette und einige Fettsäuren von F. Stohmann und H. Langbein (J. f. pr. Ch. **42**, 361—382. 1890). Der erste Teil der Abhandlung hat die Verbrennungswärme einiger natürlicher Fette zum Gegenstande und entzieht sich wegen seines vor-

wiegend tierphysiologischen Interesses der Berichterstattung an dieser Stelle. Von bestimmten chemischen Verbindungen wurden folgende untersucht:

		konst. Vol.	konst. Druck
Erucasäure	$C^{22}H^{42}O^2$	32917 *K*	32972 *K*
Brassidinsäure	$C^{22}H^{42}O^2$	32846 „	32901 „
Dierucin	$C^{47}H^{88}O^5$	69682 „	69795 „
Dibrassidin	$C^{47}H^{88}O^5$	69424 „	69537 „
Trierucin	$C^{69}H^{128}O^6$	102486 „	102655 „
Tribrassidin	$C^{69}H^{128}O^6$	102191 „	102360 „
Laurinsäure	$C^{12}H^{24}O^2$	17689 „	17718 „
Myristinsäure	$C^{14}H^{28}O^2$	20824 „	20859 „
Trilaurin	$C^{39}H^{74}O^6$	56974 „	57070 „
Trimyristin	$C^{45}H^{86}O^6$	66397 „	66565 „
Glycerin	$C^3H^8O^3$	3968 „	3971 „

Die Bildungswärme der Glyceride aus Glycerin und Säure ist schwach positiv:

Behensäure	$C^{22}H^{44}O^2$	33325 *K*	33383 *K*
Behenolsäure	$C^{22}H^{40}O^2$	32499 „	32551 „

Beim Übergang von Behen- zu Eruca- und Behenolsäure entspricht jeder Verminderung um $2H$ eine Verminderung der Verbrennungswärme um 411, resp. 421 *K*.

Dioxybehensäure	$C^{22}H^{44}O^4$	32306 *K*	32355 *K*.

Gegen Behensäure ist die Verbrennungswärme um 2×513 *K* gefallen. Bei den aromatischen Säuren ist der Einfluss des Hydroxyls auf die Verbrennungswärme durchgehend geringer. *W. O.*

Bücherschau.

Anorganische Chemie von Dr. Ira Remsen. Tübingen, Lauppsche Buchhandlung. 1890. XXII und 962 Seiten. Preis: ℳ 12.—.

Die Vorzüge des Verfassers, die schon bei früherer Gelegenheit betont werden konnten, bewähren sich auch bei dem vorliegenden Werke: eine lebhafte und anregende Schreibweise und eine sehr vollständige Beherrschung des Gegenstandes. Die Einleitung beginnt sehr passend mit einer parallelen Behandlung der Grundgesetze der Materie und der Energie; ob es zweckmässig ist, in einem für die Einführung in die Chemie bestimmten Buche alsdann die Gesetze der multiplen Proportionen und der Verbindungsgewichte zu erörtern, bevor noch irgend welche chemischen Vorgänge dem Schüler vor Augen gebracht sind, möchte der Referent bezweifeln. Es wäre wohl möglich gewesen, diese Sätze erst an dem konkreten Beispiel des Wassers zu erörtern. Sehr zu billigen ist dagegen, dass der Verfasser die Atomhypothese, und was damit zusammenhängt, erst im 6. Kapitel, nachdem die Besprechung des Sauerstoffs, Wasserstoffs und Wassers vorausgegangen war, auseinandersetzt.

Von dem Üblichen weicht der Verfasser auch insofern ab, als er nach der Besprechung des Chlors und seiner Verbindungen im zehnten Kapitel die Säuren, Basen und Salze allgemein behandelt; in der That ist es, wie jeder Lehrer der Chemie weiss, nicht möglich, ohne diese Begriffe den Vortrag fortzuführen. Auch hier möchte der Referent noch einen Schritt weiter gehen und die Besprechung einer Anzahl Metalle, etwa der Alkalimetalle, eingefügt sehen. Denn unsere chemischen Lehrbücher leiden immer noch zu sehr unter der naturhistorischen Syste-

matik, die für ein Handbuch vollkommen am Platze ist, in einem einführenden Lehrbuch aber überall mit den pädagogischen Forderungen in Widerspruch gerät.

Weitere Eigentümlichkeiten des Werkes sind die Zusammenfassungen der Beschreibungen analoger Verbindungen, sowie namentlich die eingefügten Kapitel, welche in ausreichender Weise die Errungenschaften der allgemeinen Chemie berücksichtigen; letztere verdienen alles Lob.

Die Beschreibung der Vorlesungsversuche ist aus dem Text entfernt und in einen Anhang verwiesen worden. Über die Zweckmässigkeit dieser Anordnung kann man zweifelhaft sein.

Alles in allem ist Remsens anorganische Chemie ein Buch, welches unter den zahllosen Lehrbüchern dieser Disziplin einen hervorragenden Platz einnimmt und zum Studium wohl empfohlen werden kann. *W. O.*

Ausführliches Handbuch der Photographie von Dr. J. M. Eder. Band 1. 2. Aufl., Lieferung 1 u. 2. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1890. Etwa 40 Lieferungen à ℳ 1.—.

Von dem Handbuche des Verfassers, welches das vollständigste und umfassendste Werk auf diesem Gebiete, nicht nur in deutscher Sprache, ist, erscheint gegenwärtig eine neue Auflage, von der die ersten beiden Lieferungen vorliegen. Dieselben bringen die Geschichte der Kenntnisse von den chemischen Wirkungen des Lichtes.

Es ist ausserordentlich erfreulich zu sehen, mit welcher Sorgfalt der Verfasser den kleinsten Spuren nachgegangen ist, die von diesen Kenntnissen in früherer Zeit sich entdecken liessen. Als der Erste, welcher Lichtbilder herstellte, erscheint darnach der deutsche Arzt J. H. Schulze (1687—1744), welcher in den Akten der Kaiserl. Leopoldinischen Akademie von 1727 (I, 528) die Wirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Silbernitrat und Kreide beschrieb und durch dieselben Zeichen und Buchstaben abbildete. In ihm hat sonach das grosse Geschlecht der Photographen seinen Urahn zu verehren.

Die geschichtlichen Nachrichten sind in der zweiten Lieferung bis zu den gemeinsamen Arbeiten von Niepce und Daguerre geführt, und stellen durch die Mitteilung des Wortlautes der zwischen Daguerre und den beiden Niepce abgeschlossenen Verträge den Anteil jedes derselben an der Entwicklung der Lichtbildkunst fest. Den weiteren Lieferungen des wertvollen Werkes sehen wir mit dem grössten Interesse entgegen. *W. O.*

Bechholds Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin bearbeitet von A. Velde, Dr. W. Schauf, Dr. V. Löwenthal und Dr. J. Bechhold. Frankfurt a. M., H. Bechhold, 1891. Ca. 10 Lieferungen à 80 ₰. Erste Lieferung.

Das Werk bezweckt eine kurze Erklärung der in der gesamten Natur- und Heilwissenschaft vorkommenden Ausdrücke, mit besonderer Rücksicht auf die neuere Entwicklung derselben. Soviel der Referent übersehen kann, sind die Artikel sachgemäss abgefasst; dass auch die allgemeine Chemie Berücksichtigung findet, geht aus den Stichworten „additive Eigenschaften", „Affinität" u. a. hervor, wie denn überhaupt der Chemie in ersichtlicher Weise eine angemessene Berücksichtigung zu Teil geworden ist.

Wiewohl ein solches Werk unter den gebildeten Laien sein eigentliches Publikum findet, wird es doch immerhin auch den Fachgenossen gelegentlich manchen guten Dienst leisten können. *W. O.*

Über vermehrte Löslichkeit. Anwendung der Gefrierpunktsbestimmungen zur Ermittelung der Vorgänge in Lösung.

Von

M. Le Blanc und **A. A. Noyes.**

Wie Nernst in einer im vorigen Jahre erschienenen Abhandlung[1]) aus den Gesetzen der Massenwirkung mit Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociationstheorie begründet hat, wird die Löslichkeit eines Elektrolyts durch Zusatz eines andern mit einem gemeinsamen Jon vermindert. Denn in einer gesättigten Lösung muss die aktive Masse der gelösten Substanz, d. h. einerseits die absolute Menge des nicht dissociierten Anteils, andererseits das Produkt der aktiven Massen der beiden Jonen konstant sein. Setzt man also zu einer gesättigten Lösung eines Elektrolyts einen andern mit einem gemeinsamen Jon, so muss, da die Menge des einen Jons zugenommen hat und das Produkt der aktiven Massen beider Jonen nicht geändert werden darf, die Menge des andern Jons abnehmen, die Löslichkeit des Körpers also vermindert werden. Als Beispiel ist die bekannte Verminderung der Löslichkeit der meisten Chloride durch Salzsäure zu erwähnen.[2]) Wiewohl nun in sehr vielen Fällen die thatsächlichen Verhältnisse mit diesen Folgerungen der Dissociationstheorie in Übereinstimmung stehn, giebt es doch eine nicht unbeträchtliche Anzahl, wo eine Erhöhung der Löslichkeit statt der erwarteten Abnahme stattfindet, also ein Widerspruch mit der Theorie vorhanden zu sein scheint. Es war aber zu vermuten, dass in diesen Fällen spezifische Einwirkungen zwischen den verschiedenen Molekeln sich geltend machen, nämlich Doppelmolekeln sich bilden, wodurch die eben erwähnte Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung ihre Gültigkeit verliert. In einigen Fällen sind Doppelverbindungen in festem Zustande isoliert worden, über ihre Existenz in Lösung ist aber noch wenig bekannt.

[1]) Siehe diese Zeitschr. **4**, 372.

[2]) Engel, Ann. d. Chem. Ph. (5) **13**, 370 und **17**, 338.

Durch Bestimmung der Gefrierpunkte solcher Lösungen war zu hoffen, etwas Licht über die in ihnen sich abspielenden Vorgänge zu verbreiten. Systematische Untersuchungen über diesen Gegenstand sind zur Zeit nicht vorhanden, einzelne Andeutungen finden sich bei Rüdorff[1]) und Kistiakowsky[2]).

I. Unter den Bestimmungen der gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit zweier Salze mit einem gemeinsamen Jon, die von Kopp, Karsten, Rüdorff in grosser Anzahl ausgeführt sind, stehen die weitaus meisten im Einklang mit der von Nernst gegebenen Theorie (s. darüber Noyes, diese Zeitschr. **6**, 241): Die an beiden Salzen gesättigte Lösung zeigt einen geringeren Gehalt an jedem der beiden Salze als die gesättigte Lösung eines jeden einzelnen von ihnen. Eine besonders auffallende Anomalie macht sich jedoch beim Zusammenbringen von KNO_3 und $Pb(NO_3)_2$ bemerkbar, $NaNO_3$ verhält sich normal:

		Löslichkeit in reinem Wasser.	Löslichkeit bei Gegenwart des anderen Salzes.
KNO_3	20°	3·08[3])	6·04
$Pb(NO_3)_2$	20°	3·37	5·76
$NaNO_3$	20°	10·3	9·95
$Pb(NO_3)_2$	20°	3·37	2·32

Die sehr beträchtliche Erhöhung der Löslichkeit im ersten Falle liess die Bildung von Doppelmolekeln vermuten. Um weitere Anhaltspunkte für diese Annahme zu gewinnen, wurden die Gefrierpunktserniedrigungen bestimmt, welche einerseits durch Zusatz einer bestimmten Menge $Pb(NO_3)_2$ zu einer KNO_3-Lösung, andererseits durch Zusatz derselben Menge $Pb(NO_3)_2$ zu einer gleich starken $NaNO_3$-Lösung erhalten wurden:

	Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
(1)	$^1/_2$ M. KNO_3	— 1·500	
(2)	„ „ + $^1/_4$ M. $Pb(NO_3)_2$	2·005	— 0·505[4])
(3)	„ „ + $^1/_2$ M. „	2·405	— 0·400
(4)	$^1/_4$ M. KNO_3	2·570	
(5)	„ „ + $^1/_2$ M. $Pb(NO_3)_2$	3·105	— 0·535
(6)	$^1/_2$ M. $Pb(NO_3)_2$	1·500	
	Berechnete Summe (4) und (6)	4·070	0·965
	Gefunden (5)	3·105	

[1]) B. **23**, 1846. [2]) Diese Zeitschr. **6**, 109. [3]) in Äquivalenten. [4]) Mit + wird stets eine eingetretene Erhöhung, mit — eine eingetretene Erniedrigung bezeichnet.

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
(1) $^1/_8$ M. $NaNO_3$	—1·655	
(2) „ „ + $^1/_4$ M. $Pb(NO_3)_2$	2·285	—0·630
(3) „ „ + $^1/_2$ M. „	2·795	—0·510
(4) $^1/_1$ M. $NaNO_3$	3·040	
(5) „ „ + $^1/_2$ M. $Pb(NO_3)_2$	3·995	—0·955
(6) $^1/_2$ M. $Pb(NO_3)_2$	1·500	
Berechnete Summe (4) und (6)	4·540	0·545
Gefunden (5)	3·995	

M. bedeutet die Zahl der in einem Liter Wasser enthaltenen Gramm-Molekeln (nicht Äquivalente). Die Bestimmungen wurden mit dem Beckmannschen Apparat ausgeführt; das Thermometer war in Hundertstel Grade geteilt.

Beim Vergleich der Differenzen beider Reihen sehen wir, dass der Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ zu KNO_3 eine viel geringere weitere Erniedrigung verursacht, als der zu $NaNO_3$. Dies lässt auf eine Vereinigung eines Teils der KNO_3-Molekeln mit den $Pb(NO_3)_2$-Molekeln schliessen. Bemerkenswert ist es, dass KNO_3 allein eine nicht unerheblich geringere Erniedrigung aufweist als $NaNO_3$, was wahrscheinlich auf die Existenz von Doppelmolekeln zurückzuführen ist, da, soviel wir aus der Leitfähigkeit schliessen können, die elektrolytische Dissociation beider Salze gleich ist. Es wäre vielleicht noch der Einwand möglich, dass die geringere Erniedrigung des Gefrierpunktes von KNO_3 durch $Pb(NO_3)_2$ von einer weiteren Anzahl neu entstandener Doppelmolekeln $(KNO_3)_n$ herrühre. Diese Anzahl müsste jedoch eine recht beträchtliche sein, und es ist nicht ersichtlich, wie durch diesen Zusatz eine solche Änderung bewirkt werden könnte, auch wären die eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse gar nicht durch diese Annahme zu erklären. Wie wir vorher gesehn haben, lassen sich eben diese Löslichkeitsverhältnisse am besten erklären, wenn wir die Bildung von Doppelmolekeln von KNO_3 und $Pb(NO_3)_2$ annehmen. Hiermit stehn die Gefrierpunkte in gutem Einvernehmen und gewähren somit eine wesentliche Stütze für die Richtigkeit dieser Erklärungsweise.

Unter Ber. Summe sind noch die Werte gegeben, welche hätten erhalten werden müssen, falls die Salze gar keine Wirkung aufeinander ausgeübt hätten. Der Unterschied bei $NaNO_3$ zwischen diesem und dem gefundenen Werte scheint nicht grösser, als dem Rückgang der Dissociation, welchen beide Salze nach dem Gesetze der Massenwirkung erleiden müssen, entspricht. Da wir annehmen dürfen, dass die Änderung der elektrolytischen Dissociation bei KNO_3 dieselbe ist, so rührt

der bei diesem Salze gefundene grössere Unterschied eben von der Bildung von Doppelmolekeln her.

Um zu prüfen, ob diese Erscheinung auf $Pb(NO_3)_2$ beschränkt ist, haben wir den Versuch in der Weise variiert, dass wir $Sr(NO_3)_2$ an seine Stelle setzten.

	Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
(1)	$^1/_1$ M. KNO_3	2·570	
(2)	„ „ + $^1/_2$ M. $Sr(NO_3)_2$	3·815	— 1·245
(3)	$^1/_2$ M. $Sr(NO_3)_2$	2·055	
	Berechnete Summe (1) und (3)	4·625	0·810
	Gefunden (2)	3·815	

	Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
(1)	$^1/_1$ M. $NaNO_3$	3·040	
(2)	„ „ + $^1/_2$ M. $Sr(NO_3)_2$	4·720	— 1·680
(3)	$^1/_2$ M. $Sr(NO_3)_2$	2·055	
	Berechnete Summe (1) und (3)	5·095	0·375
	Gefunden	4·720	

Ein Vergleich dieser Tabelle mit der vorigen zeigt, dass der Unterschied zwischen den durch Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ zu KNO_3 und $NaNO_3$ bewirkten Erniedrigungen gleich ist dem bei $Sr(NO_3)_2$ beobachteten, was wieder der Bildung von Doppelmolekeln (zwischen KNO_3 und $Sr(NO_3)_2$) zuzuschreiben ist. Dass diese Erniedrigungen selbst bei $Sr(NO_3)_2$ einen beträchtlich höheren Wert haben, hängt mit der grösseren Erniedrigung desselben in Wasser allein zusammen.

Beim $Pb(NO_3)_2$ hatten wir oben aus den Löslichkeitsverhältnissen auf das Vorhandensein von Doppelmolekeln geschlossen, was durch die Gefrierpunktsbestimmungen bestätigt wurde. Da nun beim $Sr(NO_3)_2$ letztere auf das gleiche deuteten, so war wieder eine anomale Löslichkeitsbeeinflussung zu erwarten. Versuche darüber lagen nicht vor. Wir haben deswegen die gemeinsame Löslichkeit beider Salze, beide im Überschuss angewandt, bei 25° bestimmt und haben in der That gefunden, dass, wie bei Bleinitrat, sowohl die Löslichkeit des einen wie des andern Salzes erhöht wird.

		Löslichkeit in reinem Wasser.	Löslichkeit bei Gegenwart des anderen Salzes
KNO_3	25°	3·69	5·46
$Sr(NO_3)_2$	25°	7·49	10·15

11·482 g einer gesättigten Lösung gaben = 6·153 g $Sr(SO_4) + K_2SO_4$ und 9·333 g Lösung gaben = 2·661 g $SrCO_3$.

Bei einem Gemisch von $NaNO_3$ und $Sr(NO_3)$ war dagegen, da hier kein Grund zur Annahme von Doppelmolekeln vorliegt, eine der

Nernstschen Theorie entsprechende Verminderung der Löslichkeit beider Salze vorauszusehen. In der That haben wir beobachtet, dass bei Zusatz des einen Salzes in festem Zustande zu der gesättigten Lösung des andern in beiden Fällen eine Ausscheidung des zweiten Salzes stattfindet, von $Sr(NO_3)_2$ wegen der grossen Löslichkeit erst einige Zeit nach Zusatz einer ziemlich beträchtlichen Menge von $NaNO_3$.

II. Wir wollen jetzt unsere Aufmerksamkeit einem andern sehr bekannten Falle zuwenden, wo ebenfalls durch einen andern Stoff eine Erhöhung der Löslichkeit eines Salzes stattfindet, nämlich Quecksilberchlorid in Salzsäure. Da Quecksilberchlorid nur wenig dissociiert ist, so darf nach der Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung keine beträchtliche Änderung der Löslichkeit eintreten, falls nicht spezifische Einwirkungen Platz greifen. Für letztere sprechen die von Boullay[1]) und Ditte[2]) dargestellten Doppelverbindungen, welche allerdings aus sehr konzentrierten Salzsäurelösungen erhalten worden sind. Über die Existenz derselben in Lösung und besonders in wenig konzentrierter ist nichts Sicheres bekannt. Wir haben uns wieder zur Entscheidung dieser Frage der Gefrierpunktsmethode bedient und die Versuche in der Weise angestellt, dass wir zu verschieden starker Säure zu kleinen Teilen festes $HgCl_2$ bis zu völliger Sättigung setzten. Die Resultate sind in folgender Tabelle gegeben:

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
1/1 n.-HCl	— 3·965	
„ + 1/8 M. $HgCl_2$	3·785	+ 0·180
„ + 2/8 „ „	3·560	+ 0·225
„ + 3/8 „ „	3·435	+ 0·125
„ + 4/8 „ „	3·350	+ 0·085
„ + 5/8 „ „	3·380	— 0·030
„ + 6/8 „ „	3·395	— 0·015
„ + 8/8 „ „	3·425	— 0·030
„ [3]) + 9/8 „ „	3·425	0·000
Gehalt der Lösung	**Gefrierpunkte**	**Diff.**
1/2 n.-HCl	— 1·885	
„ + 1/8 M. $HgCl_2$	1·730	+ 0·155
„ + 2/8 „ „	1·675	+ 0·055
„ + 3/8 „ „	1·710	— 0·035
„ + 4/8 „ „	1·750	— 0·040
„ [3]) + 5/8 „ „	1·795	— 0·045

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. **34**, 243. [2]) Ann. d. Ch. u. Ph. (5) **22**, 551.

[3]) Bedeutet, dass, wenn eine Auflösung bei höherer Temperatur erzielt wurde, beim Abkühlen eine Ausscheidung von $HgCl_2$ eintrat. Dass dieselbe wirklich $HgCl_2$ und nicht eine Doppelverbindung war, wurde durch Titration der Salzsäure vor und nach der Ausscheidung einer beträchtlichen Menge des festen Körpers bestimmt.

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_4$ n.-HCl	$-0{\cdot}900$	
„ $+ {}^1/_{16}$ M. $HgCl_2$	$0{\cdot}875$	$+0{\cdot}025$
„ $+ {}^2/_{16}$ „ „	$0{\cdot}860$	$+0{\cdot}015$
„ $+ {}^3/_{16}$ „ „	$0{\cdot}890$	$-0{\cdot}030$
„ $+ {}^4/_{16}$ „ „	$0{\cdot}945$	$-0{\cdot}055$
„ $+ {}^5/_{16}$ „ „	$0{\cdot}990$	$-0{\cdot}045$
„ [1]) $+ {}^6/_{16}$ „ „	$1{\cdot}010$	$-0{\cdot}020$

M. heisst hier wie späterhin die Zahl der zu einem Liter Lösungsmittel zugesetzten Grammmolekeln.

Vor allem fällt ins Auge, dass zunächst durch $HgCl_2$ eine Erhöhung des Gefrierpunktes der Salzsäure statt einer weiteren Erniedrigung stattfindet; eine solche kann überhaupt nur durch eine Verminderung der Anzahl selbständiger Molekeln bewirkt werden, und beweist, da selbst in Fällen, wo der theoretisch grösstmöglichste Rückgang der Dissociation angenommen wird, die durch denselben bedingte Erhöhung nie auch nur annähernd die durch den zugesetzten Körper selbst hervorgebrachte Erniedrigung ausgleichen kann, dass wirklich die Molekeln des schon vorhandenen Körpers sich mit denen des zugesetzten teilweise vereinigt haben. In Fällen, wo keine Änderung der Dissociation eintritt, wie bei dem vorliegenden ($HgCl_2$ ist bekanntlich sehr wenig dissociiert), ist noch weiter zu schliessen, dass in jede Molekel der entstandenen Verbindung wenigstens zwei Molekeln Salzsäure eingetreten sind. Sodann ist besonders bemerkenswert, dass bei allen drei Verdünnungen das Maximum der Erhöhung nach Zusatz einer halben Molekel $HgCl_2$ auf eine Molekel HCl eintritt; dieser Punkt muss also im wesentlichen das Ende eines Verbindungsvorganges bezeichnen. Es entsteht nun die Frage, ist es möglich, das Vorhandensein einer ganz bestimmten Verbindung zu beweisen? Die Thatsache, dass das Maximum der Erhöhung stets bei dem erwähnten Punkte eintritt, deutet schon auf die Verbindung $n\,HgCl_2 . 2n\,HCl$ hin. Die einfachste und wahrscheinlichste Annahme ist $n = 1$, und wir wollen sehen, ob die beobachteten Zahlenwerte damit im Einklang stehen. Wäre die gesamte Menge $HgCl_2$ mit der gesamten Menge HCl verbunden, so müsste, falls die Menge der Wasserstoff-Jonen nicht geändert wird, d. h. der Dissociationsgrad derselbe bleibt, was aus den unten zu gebenden Zahlen der katalytischen Wirkung dieser Säure hervorgeht, die Anzahl selbst-

[1]) Bedeutet, dass, wenn eine Auflösung bei höherer Temperatur erzielt wurde, beim Abkühlen eine Ausscheidung von $HgCl_2$ eintrat. Dass dieselbe wirklich $HgCl_2$ und nicht eine Doppelverbindung war, wurde durch Titration der Salzsäure vor und nach der Ausscheidung einer beträchtlichen Menge des festen Körpers bestimmt.

ständiger Molekeln um $\frac{1}{2}n$ (n = Normalgehalt) Molekel pro Liter vermindert sein. Der Vorgang lässt sich schematisch in folgender Weise ausdrücken:

$nH + \frac{1}{2}nCl + \frac{1}{2}nCl + [\frac{1}{2}nHgCl_2] = \frac{1}{2}nHgCl_4 + nH$ für den dissociierten Anteil,

$\frac{1}{2}nHCl + \frac{1}{2}nHCl + [\frac{1}{2}nHgCl_2] = \frac{1}{2}nH_2HgCl_4$ für den nicht dissociierten Anteil,

wo die linke und rechte Seite der Gleichung die Anzahl Molekeln pro Liter vor und nach dem Zusatz von $HgCl_2$ angeben. Die hierdurch bewirkten Erhöhungen des Gefrierpunktes müssten demnach $= \frac{1{\cdot}89n}{2}$ also in den drei untersuchten Fällen 0·95°, 0·47° und 0·24° betragen; die beobachteten waren 0·62°, 0·21° und 0·04°. Da die letzteren kleiner sind, so müssen, falls die Verbindung $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!HgCl_4$ entstanden ist, diese Unterschiede davon herrühren, dass nicht alles $HgCl_2$ sich mit HCl zu dieser Doppelverbindung vereinigt hat, und das Wachstum dieser Grössen im Verhältnis zu der Verdünnung mit derselben zeigt den Zerfall dieser Doppelmolekeln in ihre Bestandteile mit steigender Verdünnung an.

Setzen wir nun den Fall, es hätte sich eine Verbindung gebildet, in der $HgCl_2$ und HCl in einem andern Verhältnis als 1 : 2 vorhanden sind, z. B. von $HgCl_2 . 3\,HCl\left(\begin{matrix}H\\H\text{—}HgCl_5\\H\end{matrix}\right)$. Die gesamte Menge HCl könnte sich nach Zusatz einer drittel Molekel $HgCl_2$ nicht zu dieser Verbindung vereinigt haben, da erstens die beobachtete Gefrierpunktserhöhung viel zu gering ist und zweitens der Verbindungsvorgang bis Zusatz einer halben Molekel $HgCl_2$ fortdauert. Es kann also die Verbindung nur teilweise entstanden sein. Berechnen wir nun aus der beobachteten Gefrierpunktserhöhung die Menge der entstandenen Doppelverbindung nach Zusatz einer halben Molekel $HgCl_2$ für $^1/_1$-normale HCl. Wäre die ganze Menge HCl in die Doppelverbindung eingetreten, wobei gleichzeitig eine drittel Molekel $HgCl_2$ in Anspruch genommen wäre, so müsste, da an Stelle von je 3 Salzsäure-Molekeln eine Doppelmolekel entstanden und ferner eine sechstel Molekel $HgCl_2$ frei ist, eine Erhöhung von $(\frac{2}{3}\text{—}\frac{1}{6})\ 1{\cdot}89 = 0{\cdot}95°$ eingetreten sein. Die thatsächlich beobachtete ist $= 0{\cdot}62°$; die Differenz von 0·33° müsste davon herrühren, dass ihr entsprechende Teile der Salzsäure und also auch der drittel Molekel $HgCl_2$ unverbunden sind und zwar muss letztere Menge, wie eine leichte Überlegung lehrt, $\left(\frac{0{\cdot}33}{1{\cdot}89}\cdot\frac{1}{3}=\right)0{\cdot}06$ Molekeln

betragen. Die gesamte Menge freien $HgCl_2$ wäre also $\frac{1}{6} + 0{\cdot}06 = 0{\cdot}23$ Molekeln. Nach Poggiale[1]) lösen sich in reinem Wasser bei 0° nur 0·21 Molekeln, die Lösung müsste schon an $HgCl_2$ gesättigt sein. Eine Ausscheidung von $HgCl_2$ findet jedoch erst viel später, nämlich nach Zusatz einer zweiten halben Molekel $HgCl_2$ statt. Ist also die Annahme richtig, dass die Salzsäure nicht als besonderes Lösungsmittel fungiert, die Löslichkeit des freien $HgCl_2$ also dieselbe ist, wie in reinem Wasser, so können wir mit Sicherheit schliessen, dass die Verbindung $HgCl_2.3\,HCl$ und noch viel weniger solche, welche mehr Salzsäure enthalten, nicht entstanden sein können. Dass im allgemeinen das grössere Lösungsvermögen gegenüber reinem Wasser der Lösung eines Stoffes, welcher selbst nicht die Rolle eines Lösungsmittels spielt, nur auf der Bildung von Doppelmolekeln beruht, die Berechtigung dieser Annahme, für die schon die bei den Nitraten beobachteten Verhältnisse sprechen, haben wir durch weitere besonders angestellte Versuche nachgewiesen, deren Ergebnisse uns späterhin beschäftigen werden. Die einzig mögliche Verbindung wäre somit $\overset{H}{H}\!>\!HgCl_4$,[2]) auf welche unter der Annahme, dass nur eine Verbindung entstanden ist, die Rechnung passt. (Geringe Mengen von $HgCl_2.3\,HCl$ könnten allenfalls gebildet sein.)

Wir haben bisher nur den Vorgang betrachtet, der sich bis Zusatz einer halben Molekel $HgCl_2$ abspielt. Bei weiterem Zusatz einer halben Molekel zu der normalen Lösung fand eine Erniedrigung von nur 0·075° statt, welche, wenn dieselbe unverbunden geblieben wäre, $\frac{1{\cdot}89}{2} = 0{\cdot}95°$ hätte betragen müssen. Es ist daher ganz unzweifelhaft, dass weitaus der grösste Teil $HgCl_2$ sich mit den schon vorhandenen Doppelmolekeln vereinigt hat (wahrscheinlich zu der Verbindung $2\,HgCl_2.2\,HCl = \overset{H}{H}\!>\!Hg_2(Cl)_6$); der sehr kleinen Menge freien $HgCl_2$ entspricht die Thatsache, dass die Lösung erst so spät an $HgCl_2$ gesättigt war. Bei den Verdünnungen $\frac{1}{2}$- und $\frac{1}{4}$-normal HCl tritt eine verhältnismässig viel grössere Erniedrigung ein, weil sich weniger $HgCl_2$ angelagert hat; diese verhältnismässig grössere Menge freien $HgCl_2$ kann in diesem Falle vorhanden sein, ohne die Lösung vorzeitig zu sättigen, da ja das Volum des Wassers das Doppelte und Vierfache geworden ist. (Siehe auch später bei Lösung von $AgCN$ in KCN.)

Um zu erfahren, ob die elektrolytische Dissociation dieser Chlor-

[1]) Ann. de chim. et phys. (3) 8, 463.

[2]) Natürlich könnten teilweise $HgCl_2.HCl$ und $HgCl_2.3\,HCl$ gleichzeitig vorhanden sein.

quecksilberwasserstoffsäure der der Salzsäure gleich ist, haben wir, wie gesagt, die katalytische Wirkung derselben auf Methylacetat (bei 25°) studiert. Diese hängt, wie besonders Ostwald und Arrhenius nachgewiesen haben, fast allein von der Menge freier Wasserstoff-Jonen ab, giebt also ein Mass für die Dissociation. Wir haben die Reaktionskonstanten in folgender Weise bestimmt: Einmal wurde 20 ccm $^1/_1$-normales HCl zu 25 ccm verdünnt und eine bestimmte Menge (ca. 1 ccm) Methylacetat zugesetzt, sodann wurde zu 20 ccm $^1/_1$-norm. HCl 5·107 g $HgCl_2$ gesetzt, wieder zu 25 ccm aufgefüllt und die gleiche Menge Methylacetat zugegeben. Die Reaktion ist bekanntlich von erster Ordnung: $a = \frac{1}{t} ln \frac{A}{A-x}$, wo t die Zeit, A die anfängliche, x die umgesetzte Menge Methylacetat bedeuten. Beistehende Tabelle enthält die Resultate:

$HCl + HgCl_2$			HCl		
$A = 6·45$			$A = 6·80$		
t	$A-x$	K	t	$A-x$	K
0′	6·45	—	0′	6·80	—
20′	5·73	25·7	20′	6·01	24·4
59′	4·61	24·7	59′	4·91	24·0
87′	3·97	24·2	82′	4·37	23·4
94′	3·88	23·5	111′	3·74	24·5
111′	3·53	23·6	138′	3·11	24·5
136′	2·54	23·8	177′	2·53	24·3
∞			∞		
		24·3 Mittelwert			24·2 Mittelwert

t und x rechnen von der ersten Titration, die bald nach Zusatz von Methylacetat ausgeführt wurde, A stellt die zu dieser Zeit noch unzersetzte Menge desselben vor.[1]) Die Konstante der Chlorquecksilberwasserstoffsäure weist zwar geringe Schwankungen auf, die jedoch in anbetracht der erheblichen Schwierigkeit bei Ermittlung des Endpunkts der Titration in diesem Falle nicht wunder nehmen können. Der Mittelwert der Konstanten ist fast genau gleich dem der Salzsäure; in beiden Fällen sind also gleich viel Wasserstoff-Jonen vorhanden.

Den Einfluss eines Zusatzes von $HgCl_2$ auf die Leitfähigkeit von HCl haben wir endlich auch untersucht. Nachstehende Zahlen wurden erhalten:

[1]) S. Ostwald, Lehrbuch II, 624.

Gehalt der Lösung	$K_{25°} \cdot 10^7$	Prozentische Abnahme gegenüber HCl
$^1/_1$ n.-HCl	303·3	
„ + $^1/_4$ M. $HgCl_2$	298·1	1·72
„ + $^2/_4$ „ „	289·3	4·61
„ + $^3/_4$ „ „	279·4	7·90
„ + $^4/_4$ „ „	266·7	12·08
„ + $^5/_4$ „ „	257·6	15·04
„ + $^6/_4$ „ „	250·0	17·59
(nicht ganz gelöst)		

Gehalt der Lösung	$K_{25°} \cdot 10^7$	Prozentische Abnahme gegenüber HCl
$^1/_4$ n.-HCl	87·66	
„ + $^1/_{16}$ M. $HgCl_2$	86·16	1·72
„ + $^2/_{16}$ „ „	84·53	3·58
„ + $^3/_{16}$ „ „	83·10	5·21
„ + $^4/_{16}$ „ „	82·49	5·90
„ + $^5/_{16}$ „ „	81·30	7·26
$^1/_{51·2}$ n.-HCl	7·377	
„ + $^1/_{51}$ M. $HgCl_2$	7·273	1·41

Die Abnahme der Leitfähigkeit durch Zusatz von $HgCl_2$ ist bei $^1/_1$-n. HCl unerwartet gross, bei $^1/_4$-normaler beträchtlich kleiner, obwohl noch bedeutend, und wird bei weiterer Verdünnung ganz gering. Da eine Änderung der elektrolytischen Dissociation nicht eintritt, so kann dieselbe nur von einer langsameren Wanderung des negativen Jons der neu entstandenen Säure oder auch von einer infolge vergrösserter innerer Reibung bewirkten Herabminderung der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Jons resp. von beidem herrühren. Wäre nur ersteres die Ursache, so müsste, da der Anteil des Wasserstoffs an der Leitfähigkeit nach Hittorfs Untersuchungen etwa vier Fünftel ausmacht und dieselbe bei $^1/_1$-normaler Lösung gerade um ein Fünftel herabgedrückt wird, das negative Jon gar nicht wandern. Es ist wahrscheinlich, dass beide Ursachen zusammenwirken. Da zwei veränderliche Faktoren zu berücksichtigen sind, können irgend welche Schlüsse auf das Entstehen bezüglich den Zerfall der Verbindung nicht gezogen werden.

III. Chlornatrium zeigt gegenüber $HgCl_2$ dasselbe Verhalten wie HCl. Die Tabelle macht das anschaulich:

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_1$ n.-$NaCl$	— 3·570	
		+ 0·220
„ + $^1/_8$ M. $HgCl_2$	3·350	
		+ 0·180
„ + $^2/_8$ „ „	3·170	
		+ 0·145
„ + $^3/_8$ „ „	3·025	
		+ 0·095
„ + $^4/_8$ „ „	2·930	

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_1$ n.-$NaCl$ + $^4/_8$ M. $HgCl_2$	— 2·930	
„ + $^5/_8$ „ „	2·975	— 0·045
„ + $^6/_8$ „ „	2·965	+ 0·010
„ + $^7/_8$ „ „	3·000	— 0·035
„ + $^8/_8$ „ „	3·035	— 0·035
(nicht alles gelöst)		

Die gesamte, nach Zusatz einer halben Molekel $HgCl_2$ eingetretene Erhöhung beträgt bei HCl 0·62°, bei $NaCl$ 0·64°; die durch den Zusatz der zweiten halben Molekel bedingte Erniedrigung ist bei HCl 0·075°, bei $NaCl$ 0·105°.

IV. Ganz anders verhält sich dagegen Chlorkalium:

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_1$ n.-KCl	— 3·400	0·595
„ + $^1/_4$ M. $HgCl_2$	2·805	
Bei weiterem Zusatz Ausscheidung.		

Während in den beiden vorher erwähnten Fällen die Erhöhung nach Zusatz einer viertel Molekel 0·40° betrug, ist sie bei KCl 0·60°. Sodann ist besonders bemerkenswert die auffallend geringere Löslichkeit. Dieses beruht auf der Bildung einer schwer löslichen Doppelverbindung, wovon wir uns überzeugt haben; die Lösung ist also nicht, wie bei Salzsäure, an $HgCl_2$ gesättigt. Lösten wir nämlich bei etwas höherer Temperatur $^3/_8$ Molekel auf, so schied sich bei starkem Abkühlen eine gallertartige Masse aus, die wir zwischen Filtrierpapier sorgfältig abpressten. Dieselbe war in absolutem Alkohol selbst beim Kochen sehr wenig löslich, in 90proz. in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte fast unlöslich, so dass sie bequem gereinigt werden konnte. Eine Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab:

	Gef.	Berechnet für die Verbindung $KCl.HgCl_2.H_2O$[1])
$HgCl_2$	74·88%	74·57%
KCl	21·05 „	20·48 „
H_2O	3·93 „	4·95 „
	99·86%	100·00%

Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 100° bestimmt; derselbe wurde bei mehreren Versuchen übereinstimmend 1% zu niedrig gefunden. Ob ein Teil des Wassers erst über 100° weggeht — eine Ver-

[1]) Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung ist auf anderem Wege von Rammelsberg (Pogg. Ann. 17, 115) erhalten worden.

flüchtigung von $HgCl_2$ tritt zugleich ein — oder ob er durch die Umkrystallisation aus Alkohol entzogen wird, muss dahin gestellt bleiben.

Entstände in Lösung durch Zusatz von $HgCl_2$ zu KCl ausschliesslich diese Verbindung, so dürfte keine Änderung des Gefrierpunktes eintreten, da die Anzahl der verschwundenen und neu entstandenen Molekeln die gleiche ist. Die Erhöhung von 0·60° beweist, dass in überwiegender Menge eine Verbindung von höherem Chlorkaliumgehalt (wenigstens $3\,KCl$ auf 1 Mol. $HgCl_2$) entstanden sein muss. Es geht aus diesem Beispiel deutlich hervor, dass aus der Ausscheidung einer bestimmten Verbindung aus einer Lösung nicht geschlossen werden darf, dass gerade diese in Lösung in vorwiegendem Masse existiert, denn ihre Ausscheidung hängt nur von ihrer geringeren Löslichkeit ab. Natürlich kann sich beim Abkühlen eine grössere als die jeweilig in der Lösung enthaltene Menge des Doppelsalzes ausscheiden, denn da ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Verbindungen in der Lösung existiert, so muss zur Herstellung des durch Ausscheidung der einen Verbindung gestörten Gleichgewichtes die Neubildung eben dieser vor sich gehn, und zwar wird der Vorgang erst dann aufhören, wenn ihre Menge, die zur Sättigung der Lösung bei einer bestimmten Temperatur nötig ist, mit den Mengen der andern Verbindungen im Gleichgewicht steht. So ist z. B. bei Glaubersalz die so häufig gemachte Annahme, dass, weil sich unterhalb 33° das Salz $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ ausscheidet, dieses in bedeutender Menge in Lösung bestehen muss, nicht berechtigt.

V. Unter den Chloriden nimmt neben dem Quecksilberchlorid auch das Kupferchlorür eine Ausnahmestellung ein. Dieser Körper ist bekanntlich in Wasser unlöslich, löst sich aber in Salzsäure.[1]) Eine Doppelverbindung mit HCl in festem Zustande ist nicht bekannt, die Gefrierpunktsbestimmung hatte deshalb hier besonderes Interesse. Das Kupferchlorür (durch Einleiter von schwefliger Säure in eine Lösung von gleichen Äquivalenten Chlornatrium und Kupfersulfat bereitet) wurde mit Eisessig nach Vorschrift von Rosenfeld[2]) sorgfältig ausgewaschen und schön weiss in trockenem Zustande erhalten. Die Gefrierpunktsbestimmungen wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die Löslichkeit in HCl ist nicht sehr gross; es wurden zu 20 ccm $^1/_{1\cdot6}$ n.-HCl 0·16 g $= \frac{4}{100}$-Molekel Cu_2Cl_2 auf 1 Liter gesetzt. Wäre das Chlorür frei in der Lösung vorhanden, so müsste eine

[1]) Le Chatelier, C. r. **98**, 814. Engel, Ann. chim. phys, (6) **17**, 377.
[2]) B. **12**, 954.

Erniedrigung von 0·075°, wäre die Verbindung $Cu_2Cl_2 . 2HCl$ oder $CuCl . 2HCl$ entstanden, die gleiche resp. die doppelte Erhöhung eintreten. In der That war eine Änderung des Gefrierpunktes nicht zu bemerken; da die Versuchsfehler höchstens $\pm 0{\cdot}02$ betragen können, ist es klar, dass eine Verbindung, und zwar entweder $Cu_2Cl_2 . HCl$ oder $CuCl . HCl$ entstanden sein muss.

VI. Wir haben ferner einen Versuch mit Cyansilber und Cyankalium angestellt. Da Cyansilber in Wasser unlöslich ist, so musste seine Löslichkeit in Cyankalium ausschliesslich auf der Bildung einer Verbindung beruhen, falls Cyankalium nicht als besonderes Lösungsmittel wirkt. Durch die Thatsache, dass sich bei allen Verdünnungen 1 Äquivalent $AgCN$ auf 1 Äquivalent KCN löst, sowie durch die Leitfähigkeitsbestimmungen von Kistiakowsky (l. c.) ist bereits erwiesen, dass die Verbindung,[1]) welche eine Molekel KCN auf eine Molekel $AgCN$ enthält, quantitativ entsteht und selbst in verdünnten Lösungen komplex ist. Wir erwarteten nun, dass sich bei Zusatz von $AgCN$ zu KCN der Gefrierpunkt nicht wesentlich änderte, da an Stelle einer KCN-Molekel resp. eines CN-Jons eine $KAg(CN)_2$-Molekel resp. ein $Ag(CN)_2$-Jon entstehen sollte. Es ergaben sich jedoch merkwürdige Resultate:

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_2$ n.-KCN[2])	$-1{\cdot}745$	
„ $+ {}^1/_{12}$ M. $AgCN$	1·925	$+0{\cdot}180$
„ $+ {}^2/_{12}$ „ „	2·065	$+0{\cdot}140$
„ $+ {}^3/_{12}$ „ „	2·125	$+0{\cdot}060$
„ $+ {}^4/_{12}$ „ „	2·120	$-0{\cdot}005$
„ $+ {}^5/_{12}$ „ „	2·070	$-0{\cdot}050$
„ $+ {}^6/_{12}$ „ „	1·990	$-0{\cdot}080$

Bei Zusatz der ersten halben Molekel tritt also ein Steigen des Gefrierpunkts ein, bei Zusatz der zweiten halben Molekel fällt derselbe dann, ohne jedoch auf den ursprünglichen Wert zurückzugehen. Die Erklärung dafür bietet nicht so grosse Schwierigkeit, wie es den Anschein hat. Die Ergebnisse sind in der That wohl unzweideutig. In der ersten Phase verbindet sich eine Molekel $AgCN$ mit zwei Molekeln KCN zu $K_2Ag(CN)_3$, die entsprechende Erhöhung müsste $\frac{1{\cdot}745}{4} = 0{\cdot}43°$

[1]) Dass die Jonen dieser Verbindung K und $Ag(CN)_2$ sind, geht aus Hittorfs Überführungen hervor. Pogg. Ann. **106**, 113.

[2]) Von A. F. Kahlbaum ist ein ganz vortreffliches Cyankaliumpräparat (aus Blausäure dargestellt) geliefert worden.

betragen, die beobachtete ist 0·38°, ein Beweis für eine fast vollständige Bildung dieser Verbindung; in der zweiten Phase addiert sich nun das hinzukommende $AgCN$ einfach grösstenteils dazu zu $K_2Ag_2(CN)_4$, wodurch keine Änderung des Gefrierpunktes bewirkt wird, zum geringeren Teile trennt es unter Bildung von $KAg(CN)_2$ ein KCN von der ersten Verbindung ab, was die Erniedrigung von 0·14° ausmacht.

Ist das Gesagte richtig, so lässt sich erwarten, dass bei steigender Verdünnung, also etwa bei $^1/_4$-normal, sich in der ersten Phase nicht nur Molekeln $\overset{K}{K}\!>\!Ag(CN)_3$, sondern auch $K-Ag(CN)_2$ bilden werden, die Erhöhung des Gefrierpunktes also verhältnismässig geringer werden wird, und in der zweiten Phase eine Anlagerung von $AgCN$ an $\overset{K}{K}\!>\!Ag(CN)_3$ zu $\overset{K}{K}\!>\!Ag_2(CN)_4$ wenig mehr stattfinden wird, sondern hauptsächlich eine Loslösung von KCN: $\overset{K}{K}\!>\!Ag(CN)_3 + AgCN = 2(K-Ag(CN)_2)$, was eine Erniedrigung bewirkt; ferner wird sich $AgCN$ mit dem noch freien $K-CN$ zu $K-Ag(CN)_2$ verbinden, wodurch keine Veränderung bedingt wird. Der Gefrierpunkt nach Zusatz einer ganzen Molekel $AgCN$ wird sich also mit steigender Verdünnung immer mehr dem der reinen Cyankaliumlösung nähern, da schliesslich nur noch die Verbindung $K-Ag(CN)_2$ vorhanden sein wird.

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_4$ n.-KCN	−0·860	
„ + $^1/_{24}$ M. $AgCN$	−0·790	+0·070
„ + $^2/_{24}$ „ „	−0·740	+0·050
„ + $^3/_{24}$ „ „	−0·725	+0·015
„ + $^4/_{24}$ „ „	−0·735	+0·010
„ + $^5/_{24}$ „ „	−0·770	+0·035
„ + $^6/_{24}$ „ „	−0·830	+0·060

Würde nach Zusatz einer halben Molekel nur die Verbindung $\overset{K}{K}\!>\!Ag(CN)_3$ entstanden sein, so müsste eine Erhöhung von $\frac{0{\cdot}860}{4} = 0{\cdot}215°$ eingetreten sein; es ist nur eine von 0·135° eingetreten, demnach hat sich nicht viel mehr, als die Hälfte der zugesetzten $AgCN$-Menge zu jener Verbindung vereinigt. In der zweiten Phase ist letztere fast vollständig wieder zerlegt worden, da der Gefrierpunkt nach Zusatz von $^6/_{24}$-$M.$ $AgCN$ nur noch 0·030° über dem der reinen Cyankaliumlösung liegt.

Was geschieht jedoch bei steigender Konzentration?

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_1$ n.-KCN	$-3{\cdot}560$	
„ $+ {}^2/_{12}$ M. $AgCN$	$-2{\cdot}970$	$+0{\cdot}590$
„ $+ {}^4/_{12}$ „ „	$-2{\cdot}615$	$+0{\cdot}355$
„ $+ {}^6/_{12}$ „ „	$-2{\cdot}440$	$+0{\cdot}175$
„ $+ {}^7/_{12}$ „ „	$-2{\cdot}390$	$+0{\cdot}050$
„ $+ {}^8/_{12}$ „ „	$-2{\cdot}370$	$+0{\cdot}020$

Bei weiterem Zusatz Ausscheidung der Doppelverbindung.

Hier tritt nach Zusatz einer halben Molekel $AgCN$ kein Wendepunkt und kein Zerfall von Doppelmolekeln mehr ein. Der Vorgang lässt sich sehr schön verfolgen. Die ersten $^2/_{12}$-Mol. vereinigen sich mit $3\,KCN$ zu $\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag(CN)_4$, dies entspricht einer Erhöhung von $\frac{3{\cdot}56}{2}\cdot\frac{1}{3}=0{\cdot}590^0$, gefunden $0{\cdot}590^0$! Die zweiten $^2/_{12}$-Mol. vereinigen sich nur noch teilweise, entsprechend der Erhöhung von $0{\cdot}355^0$ mit KCN zu $\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag(CN)_4$, teilweise lagern sie sich an $=\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag_2(CN)_5$. Die dritten $^2/_{12}$-Mol. bilden entsprechend der Erhöhung von $0{\cdot}175^0$ die Verbindung $\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag(CN)_4$ und lagern sich im übrigen an die schon gebildeten Doppelverbindungen an u. s. w.; letzterer Vorgang überwiegt immer mehr und bei Zusatz der $^8/_{12}$-Mol. geht er allein vor sich. Es lässt sich annehmen, dass jetzt in der Lösung nur die Verbindungen $\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag_3(CN)_6$, $\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag_2(CN)_5$ und $\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag(CN)_4$ existieren. (Würde sich eine ganze Molekel $AgCN$ gelöst haben, so würde $\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\!\!>\!Ag_3(CN)_6$ allein vorhanden sein); in der Wirkung auf den Gefrierpunkt sind diese Verbindungen natürlich gleich. Haben sich dieselben wirklich ausschliesslich gebildet, so muss eine Erhöhung von $3{\cdot}56\,.\,\frac{1}{3}=1{\cdot}190^0$ eintreten, es ist thatsächlich eine von $1{\cdot}190^0$ eingetreten!

Die Analogie zwischen den Vorgängen bei Zusatz von $HgCl_2$ zu HCl und $AgCN$ zu KCN ist unverkennbar; nur ist letzterer durchsichtiger, weil sich hier alles mit dem lösenden Körper vereinigt. Bei den drei Salzsäure- und den zwei Cyankaliumlösungen, die sämtlich nach Zusatz einer halben Molekel einen Wendepunkt zeigen, ist der Verlauf folgender:[1]) Zuerst vereinigt sich der zugesetzte Körper fast

[1]) Die Vorgänge sind bisher stets schärfer von einander abgegrenzt worden, als es in Wirklichkeit der Fall ist; auf die Berechnungen hat dies wenig Einfluss.

nur mit 2 Molekeln des lösenden Körpers, dies bewirkt eine Erhöhung (I); sodann beginnt Anlagerung an die schon gebildeten Doppelmolekeln (IIa) und Bildung von Doppelmolekeln mit einer Molekel des lösenden Körpers (IIb), dies bewirkt keine Änderung, und schliesslich greift eine Spaltung der zuerst gebildeten Doppelmolekeln durch weiteren Zusatz Platz (III), dies bewirkt eine Erniedrigung. Überwiegt der letzte Vorgang den ersten, so tritt der Wendepunkt ein. Je konzentrierter die Lösung, desto vollständiger geht Vorgang I und IIa vor sich, bei verdünnten Lösungen verschwindet Vorgang IIa ganz, bei noch verdünnteren wird auch I und somit auch III, dessen Existenz ja an I geknüpft ist, verschwinden und nur noch IIb übrig bleiben; ist die Verbindung nicht komplex, so wird auch die Menge dieser entstehenden Molekeln natürlich weiterhin abnehmen. (Bei HCl kommen durch das freie $HgCl_2$ die entsprechenden Komplikationen hinzu.)

Bei der normalen Cyankaliumlösung ist die Konzentration für die beiden Körper bereits so beträchtlich, dass Vorgang III und IIb gar nicht mehr stattfinden, sondern nur I und IIa, und bei I sich eine Molekel $AgCN$ mit 3 Molekeln KCN vereinigt. Es ergiebt sich somit ein klares, übersichtliches Bild. Es ist zu vermuten, dass in analogen Fällen sich ähnliches herausstellen wird.

Die Leitfähigkeit, die wir auch bestimmt haben, ergab folgendes:

Gehalt der Lösung	$K_{25^0} . 10^7$	Prozentische Abnahme gegenüber HCl
$^1/_4$ n.-KCN	29·37	
„ + $^1/_6$ M. $AgCN$	28·16	4·1
„ + $^2/_6$ „ „	26·84	8·6
„ + $^3/_6$ „ „	25·61	12·8
„ + $^4/_6$ „ „	24·68	16·0
„ + $^6/_6$ „ „	22·57	23·2

Die Leitfähigkeit von Cyankalium wird durch Zusatz von $AgCN$ sehr stark und stetig vermindert; es findet ein Wendepunkt, etwa bei einer halben Molekel $AgCN$ nicht statt. Da nach Kohlrausch CN ein wenig schneller als Cl wandert und nach Kistiakowskys (l. c.) Versuchen die maximale Leitfähigkeit von $KAg(CN)_2$ zu der von KCl im Verhältnis von 96 : 122 steht, so würden, wenn die elektrolytische Dissociation von KCN und $KAg(CN)_2$ die gleiche ist, auch bei höherer Konzentration die Leitfähigkeiten in diesem Verhältnis stehn, also die Leitfähigkeit des letzteren Salzes hinter der des ersteren um 21·3 % zurückbleiben. In der That war eine Verminderung von 23·2 % da, so dass eine wesentliche Änderung der Dissociation nicht angenommen werden kann.

VII. Die Frage ist viel erörtert worden, ob beim Auflösen von Jod in Jodkalium eine wirkliche Verbindung entsteht. So meinte Baudrimont,[1]) dass der Umstand, dass durch Schwefelkohlenstoff das Jod seiner Lösung in Jodkalium vollständig entzogen wird, darthue, dass hier von einer Verbindung gar keine Rede sein kann. Piffert[2]) zog andererseits den Schluss, dass eine Verbindung bestehe; Dossius und Weith[3]) wiederholten seine Versuche mit anderem Ergebnis, teilten ferner mit, dass durch einen Luftstrom aus einer Lösung von Jod und Jodkalium ersteres vollständig entfernt wird und schlossen wiederum auf eine einfache Lösung; in einer Kritik dieser verschiedenen Ansichten äussert endlich Jörgensen[4]) die Meinung, dass „die Sache noch unentschieden ist und schwierig zu entscheiden sein dürfte". Es lässt sich jedoch jetzt natürlich leicht mittelst Gefrierpunktsbestimmung die Entscheidung treffen. Der Versuch ergab:

Gehalt der Lösung	Gefrierpunkte	Diff.
$^1/_1$ n.-KJ	$-3{\cdot}375$	
„ $+ {}^1/_5$ M. J_2	$3{\cdot}335$	$+0{\cdot}04$
„ $+ {}^2/_5$ „ „	$3{\cdot}325$	$+0{\cdot}01$

Die ganze zugesetzte Menge Jod hätte, wenn sie frei geblieben wäre, eine Erniedrigung von $1{\cdot}89 \cdot \frac{2}{5} = 0{\cdot}76°$ hervorbringen müssen. Es ist klar, dass sich praktisch alles Jod mit Jodkalium verbunden hat, ob zu der Verbindung KJ_3[5]) oder zu einer andern, lässt sich auf diese Weise nicht entscheiden. Dass sich im allgemeinen nicht 1 Mol. J_2 auf einer Molekel KJ auflöst und die Verbindung mit fortschreitender Verdünnung allmählich unter Abscheidung von Jod zersetzt wird, beweist, dass hier ein Fall des Dissociationsgleichgewichts vorliegt, dass also die beiden Zersetzungsprodukte Jod und KJ zugegen sein müssen, wenn auch ihre Mengen sehr klein sein können, die Menge Jod z. B. in einer KJ-Lösung darf nicht die in reinem Wasser sich lösende Menge übertreffen; gerade diese geringe Menge freien Jods, deren Vorhandensein zur Existenz dieser Doppelverbindung unbedingt nötig ist, ist es aber, welche die von Baudrimont und Dossius und Weith beobachteten Thatsachen erklärt: Denn durch den Schwefelkohlenstoff oder den Luftstrom wird dieses freie Jod entfernt, was, um das gestörte Gleichgewicht herzustellen, eine Zersetzung der Verbindung nach sich zieht; der Vorgang wiederholt sich, bis die Verbindung ganz zersetzt ist.

[1]) C. r. **51**, 827. [2]) Chem. News **3**, 42.
[3]) Diese Zeitschr. **5**, 379. [4]) J. f. pr. Ch. **110**, 348.
[5]) Johnson (Journ. Chem. Soc. 1877, S. 249) hat diese Verbindung durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure erhalten.

Um zu erfahren, ob sich das Jod teilweise mit den J-Jonen vereinigt hat, ist die Leitfähigkeit untersucht worden:

v	$\mu_v \cdot 10^7$ für 1 M. KJ	$\mu_v' \cdot 10^7$ für 1 M. $KJ + {}^4/_{10}$ Jod	Prozentische Abnahme von μ_v' gegenüber μ_v.
2	112·7	101·6	9·9
8	121·1	110·4	8·8
32	128·2	117·0	8·7
64	130·7	121·5	7·0
128	133·2	125·4	5·8
256	135·4	128·9	4·8

Die auch bei verdünnten Lösungen sehr bedeutende Verminderung der Leitfähigkeit spricht klar für die Existenz zusammengesetzter Jonen und der Umstand, dass die Abnahme stetig kleiner wird, deutet auf eine fortschreitende Dissociation derselben in $\overline{J}$ und J_2 hin.

Durch diese Untersuchungen hoffen wir gezeigt zu haben, wie man durch Anwendung der in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Lösungen erworbenen Kenntnis, besonders durch die erkannte Gesetzmässigkeit der Gefrierpunktserniedrigungen, Aufschluss auch darüber erhalten kann, welche Vorgänge sich zwischen zweien in Lösung befindlichen Körpern abspielen. Es hat sich ergeben, dass in allen untersuchten Fällen, wo eine Erhöhung der Löslichkeit eintritt, also ein Widerspruch mit der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung vorzuliegen schien, die Bildung von Doppelmolekeln statthat. Die beobachteten Thatsachen drängen ferner zu dem Schlusse, dass das Lösungsvermögen des Wassers durch Zusatz eines Stoffes, der selbst nicht die Rolle eines Lösungsmittels spielt, keine wesentliche Änderung erfährt, dass also in der gesättigten Lösung des einen Stoffes auch bei Gegenwart eines andern dieselbe Menge in freiem Zustande enthalten ist wie in reinem Wasser. Von speziellem Interesse dürften endlich die bei den einzelnen Körpern erhaltenen Ergebnisse sein.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Laboratorium. September 1890.

Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation.

Von

G. Ciamician

in Bologna.

Die Dissociationstheorie der Elektrolyte in wässeriger Lösung hat seit der kurzen Zeit ihres Bestehens so viele wichtige Aufschlüsse über Erscheinungen mannigfaltigster Art zu geben vermocht, dass man glauben sollte, sie könne als allgemein angenommen betrachtet werden. Indessen dürften die meisten ihrer Anhänger die Erfahrung gemacht haben, dass die Arrheniusschen Anschauungen bei den Chemikern vielfach widerstrebende Aufnahme finden, obwohl gegen die Zulässigkeit derselben keine gewichtigen Gründe geltend gemacht werden können. Die Ursache dieses skeptischen Verhaltens ist nach meiner Ansicht zum Teil darin zu suchen, dass man nicht versucht hat, die elektrolytische Dissociation in einer Weise aufzufassen, welche sie den gewöhnlichen chemischen Vorgängen vergleichbar machen könnte. Ich bin mir wohl bewusst, dass derartige Darstellungen der Arrheniusschen Theorie keine wesentliche Stütze verleihen können, glaube aber, dass dieselben wegen ihrer Anschaulichkeit einiges Interesse verdienen.

Die Betrachtungen, die ich im folgenden anstellen werde, rühren nicht ausschliesslich von mir her, sie sind vielmehr aus einem brieflichen Verkehr mit Herrn Prof. Ostwald hervorgegangen, so dass er zu ihrer Ausbildung wesentlich beigetragen hat.

I.

Die elektrolytische Dissociation findet hauptsächlich in wässeriger Lösung statt; in anderen Lösungsmitteln sind auch starke Säuren fast Nichtleiter. Es ist ferner sehr bemerkenswert, dass organische Verbindungen, als Lösungsmittel verwendet, zwar eine nur geringe Leitung verursachen, dabei jedoch ein verschiedenes Verhalten zeigen. Es scheint mir aus den interessanten diesbezüglichen Beobachtungen Kablukoffs[1])

[1]) Diese Zeitschr. 4, 429.

hervorzugehen, dass Verbindungen, welche eine dem Wasser ähnliche Konstitution besitzen, sich auch in ihrem Dissociationsvermögen dem Wasser nähern. So dürften Lösungen von Chlorwasserstoff in Methylalkohol noch am besten leiten; ätherische Lösungen leiten etwa fünfmal besser als Xylollösungen bei gleicher Konzentration. Die Leitfähigkeit hängt ferner auch von der Natur des Alkoholradikals ab.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch die schönen Untersuchungen Menschutkins[1]), welcher den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung der Alkylhaloide auf tertiäre Amine geprüft hat. Auch in diesen Fällen scheinen im allgemeinen Alkohole und Alkoholderivate die Reaktionsgeschwindigkeit am meisten zu fördern, wie denn auch Menschutkin selber auf die Analogie der beiden Erscheinungen hingewiesen hat.

Aus dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial scheint mir hervorzugehen, dass die Jonenspaltung der Elektrolyte in Lösungen als eine spezifische Wirkung des Lösungsmittels zu betrachten ist.

II.

Es entsteht die Frage, auf welche Weise das Wasser, welches hierbei besonders in Betracht kommt, die Dissociationsvorgänge der starken Säuren und Basen und der Salze fördern kann. Zunächst ist daran zu erinnern, dass das Wasser diesen Verbindungen gegenüber nicht die Rolle eines vollkommen indifferenten Körpers spielt: starke Säuren und Basen haben für Wasser eine beträchtliche Verwandtschaft, wie dies durch die Bildung zahlreicher Hydrate bewiesen wird, und die Salze schwacher Säuren oder schwacher Basen werden durch dasselbe bekanntlich leicht hydrolytisch zerlegt. Bei den sogenannten stabilen Salzen vermag das Wasser eine Zersetzung wie etwa die folgende:

$$KCl + H_2O = KOH + HCl$$

nicht zu bewirken; beim Eintragen von Chlorkalium in Wasser kann eine Molekel des letzteren mit einer Salzmolekel nicht erfolgreich in Reaktion treten; es ist aber gar nicht einzusehen, weshalb eine sehr grosse Anzahl Wassermolekeln auf die besonders in verdünnten Lösungen in minderer Zahl vorhandenen Salzmolekeln ohne jede Einwirkung sein sollte. Man kann im Gegenteile annehmen, dass beim Zusammentreffen eines Salzteilchens mit mehreren Wasserteilchen die Sauerstoffatome und die Wasserstoffatome der letzteren auf das Kation, beziehungsweise auf das Anion der Salzmolekel eine Anziehung ausüben

[1]) Ibid 5, 588 und 6, 41.

werden, welche schliesslich die Trennung der Jonen bewirken wird. Dabei werden die Wassermolekeln nicht zerlegt, sondern umgeben allseits als solche die freien Jonen gleichsam im polarisierten Zustande, insofern als sie dem Metallatom die Sauerstoffseite und dem negativen Radikal die Wasserstoffseite zuwenden. Dass die beiden Jonen nicht sogleich mit dem Wasser in Reaktion treten, verhindern die elektrischen Ladungen, welche sofort bei der Trennung entstehen, indem bekanntlich jedes Jon zum Träger der gleichen aber entgegengesetzt bezeichneten Elektrizitätsmenge wird.

Was für die Salze gilt, lässt sich natürlich ohne weiteres auf die Säuren und Basen übertragen, auch in diesen Fällen ist die Rolle des Wassers in gleicher Weise zu erklären. Ebenso ist es begreiflich, dass Verbindungen, die sich durch ihren chemischen Charakter dem Wasser nähern, wie z. B. der Methylalkohol, ähnliche Erscheinungen veranlassen können.

Wenn man sich fragt, welche Verbindungen die elektrolytische Dissociation erleiden werden, so muss man sich sagen, dass solche Körper, welche allzu leicht auf Wasser einwirken, und solche, welche geringe Reaktionsfähigkeit zeigen, ausgeschlossen sein müssen. Bei den ersteren tritt sogleich die hydrolytische Doppelzersetzung ein, bei den letzteren ist der Zusammenhalt der Atome ein zu grosser, als dass er durch die Anziehung der Wassermolekeln überwunden werden könnte.

III.

Die Annahme, dass nicht allein ganze Molekeln zu Aggregaten zusammentreten, sondern dass auch Teilstücke derselben sich mit ganzen Molekeln vereinigen können, lässt sich auch, unter gewissen Bedingungen, in solchen Fällen machen, wenn anstatt einer Lösung ein einheitlicher Körper vorliegt. Dadurch wird die elektrolytische Leitung geschmolzener Salze verständlich.

Die Bewegung der Elektrizität in geschmolzenen Elektrolyten wird ebenfalls durch freie Jonen vermittelt und muss man daher auch hier das Vorhandensein der letzteren annehmen[1]). Dabei stösst man jedoch auf die Schwierigkeit, dass viele Salze, welche im geschmolzenen Zustande leiten, ohne Zersetzung vergasbar sind, insofern als sie normale Dampfdichten aufweisen. Durch die entwickelten Anschauungen lässt sich aber leicht begreifen, dass Verbindungen, welche im flüssigen Zustande dissociiert sind, es im gasförmigen nicht mehr zu sein brauchen.

[1]) Siehe besonders L. Graetz, Ann. Phys. (2) **40**, 18.

Man kann annehmen, dass in einem geschmolzenen Salze (etwa Chlorkalium) einige Molekeln im Innern der Masse auf die Dissociationstemperatur erhitzt werden und in die beiden Jonen zerfallen. Letztere wirken sogleich auf die Nachbarmolekeln ein, jedoch nicht immer so, dass ein Austausch der Jonen erfolgt und sich die Verbindung zurückbildet. In vielen Fällen werden die freien Jonen auf eine grössere Anzahl Molekeln, welche die Zersetzungstemperatur nicht erreicht haben, einwirken und dieselben gleichsam polarisieren, indem die freien Jonen mehrere ungeteilte Salzmolekeln an der Anion-, beziehungsweise Kationseite festhalten werden. Dadurch können die freien Atome sich in der flüssigen Masse erhalten und die elektrische Leitung vermitteln. Wird jedoch die Temperatur bis zur Verdampfung der Flüssigkeit gesteigert, so werden diese Aggregate zerlegt und die nicht mehr geschützten Jonen können beim Zusammentreffen sich wieder zu Molekeln vereinigen.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch betreffs der Leitung in festen Elektrolyten anstellen.

Über den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 2 Textfiguren.)

Nachdem ich in meiner letzten Arbeit[1]) den Zusammenhang zwischen den empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier gasförmiger, coercibler Stoffe abgeleitet habe, ist es leicht, zu zeigen, dass sich dieselben Betrachtungen auf Gemenge von beliebig vielen Stoffen ausdehnen lassen. Freilich müssen wir dabei auf die geometrische Veranschaulichung verzichten.

Es wird genügen, das an einem Gemenge von drei Stoffen nachzuweisen. Wir untersuchen wieder zuerst den einfachsten Fall, nämlich wenn die Stoffe sich beliebig in allen Verhältnissen mischen lassen, wenn also die entstehenden Teile, sowohl der flüssige als auch der gasförmige, homogen sind. Auch hier ist für jedes Gemenge bei derselben Temperatur der Druck der beginnenden Verflüssigung ein ganz bestimmter, und alle Gemenge von jedesmal denselben drei Stoffen, welche bei derselben Temperatur denselben Druck beginnender Verflüssigung und gleiche Dichte haben, sind von gleicher prozentischer Zusammensetzung. Ebenso haben alle Gemenge derselben drei Stoffe, welche bei derselben Temperatur denselben Druck vollendeter Verflüssigung und dieselbe Dichte haben, gleiche prozentische Zusammensetzung.

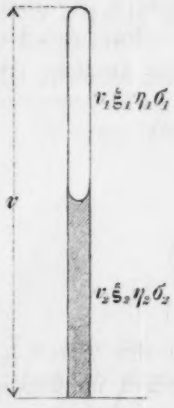


Fig. 1.

Sei nun wieder bei allen Gemengen das Gesamtgewicht der drei Stoffe gleich eins, der Anteil des ersten Stoffes im Gemenge x, der des zweiten y, also der des dritten $(1 - x - y)$.

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 153. 1890.

Das Gesamtvolumen des Gemenges sei v bei dem Drucke p und der konstanten Temperatur T; das Volumen des dampfförmigen Teiles sei v_1, der Anteil des ersten Stoffes in ihm ξ_1, der des zweiten η_1, seine Dichte σ_1. Die entsprechenden Grössen für den flüssigen Teil seien

$$v_2 \quad \xi_2 \quad \eta_2 \quad \sigma_2,$$

dann ist sofort:

(1) $$v = v_1 + v_2$$

(2) $$1 = v_1\sigma_1 + v_2\sigma_2$$

(3) $$x = \xi_1 + \xi_2$$

(4) $$y = \eta_1 + \eta_2$$

Unterwerfen wir jetzt alle Gemenge bei gleichlautender Temperatur dem Drucke p^0, so giebt es unter denselben jedenfalls eins, für welches p^0 der Druck der beginnenden Verflüssigung ist; sein Volumen sei $v_1{}^0$, der Anteil des ersten Stoffes in ihm sei x_1, der des zweiten y_1, der des dritten $(1 - x_1 - y_1)$; ebenso giebt es jedenfalls ein Gemenge, für welches p^0 der Druck der vollendeten Verflüssigung ist, sein Volumen sei $v_2{}^0$, der Anteil des ersten Stoffes in ihm sei x_2, der des zweiten y_2, der des dritten $(1 - x_2 - y_2)$.

Unter den sämtlichen Gemengen, welche teils flüssig, teils gasförmig sind, giebt es nun, wenn es nicht bei allen der Fall sein sollte, doch mindestens eine Reihe von der Art, dass ihre gasförmigen Teile mit dem ersteren $(v_1{}^0 x_1 y_1 p^0)$, ihre flüssigen Teile mit dem letzteren $(v_2{}^0 x_2 y_2 p^0)$ gleiche prozentische Zusammensetzung und Dichte haben.

Für irgend ein Gemenge dieser Reihe $(vxyp^0)$ gelten nun zunächst ganz ähnliche Gleichungen wie in der ersten Arbeit, nämlich

(2a) $$1 = \frac{v_1}{v_1^0} + \frac{v_2}{v_2^0} \quad \text{und}$$

(I) $$\begin{cases} v_1 = \dfrac{v_2^0 - v}{v_2^0 - v_1^0} \cdot v_1^0 \\ v_2 = \dfrac{v - v_1^0}{v_2^0 - v_1^0} \cdot v_2^0 \end{cases}$$

für den Anteil ξ_1 des ersten Stoffes im dampfförmigen, sowie für denjenigen im flüssigen Teile ξ_2 haben wir wie früher

(II) $$\begin{cases} \xi_1 = x_1 \dfrac{v_1}{v_1^0} \\ \xi_2 = x_2 \dfrac{v_2}{v_2^0} \end{cases}$$

woraus in Verbindung mit Gleichung (3) folgt:

$$(\text{III}) \qquad 0 = \begin{vmatrix} x & v & 1 \\ x_1 & v_1^0 & 1 \\ x_2 & v_2^0 & 1 \end{vmatrix}$$

Ebenso haben wir für die Anteile η_1 und η_2 des zweiten Stoffes im dampfförmigen bezw. flüssigen Teil des Gemenges:

$$\begin{cases} \eta_1 : v_1 = y_1 : v_1^0 & \text{und} \\ \eta_2 : v_2 = y_2 : v_2^0 & \text{oder} \end{cases}$$

$$(\text{II}^a) \qquad \begin{cases} \eta_1 = y_1 \dfrac{v_1}{v_1^0} \\ \eta_2 = y_2 \dfrac{v_2}{v_2^0} \end{cases}$$

hieraus und aus Gleichung 4 (S. 408) folgt:

$$(\text{III}^a) \qquad 0 = \begin{vmatrix} y & v & 1 \\ y_1 & v_1^0 & 1 \\ y_2 & v_2^0 & 1 \end{vmatrix}$$

Es hat also die Gleichung für die empirischen Isothermen den linearen Beziehungen (III) und (III^a) zu genügen.

Wenn nun p^0 noch für andere Gemenge der Druck beginnender und vollendeter Verflüssigung sein sollte, so giebt es eben mehrere Reihen von zusammengehörigen Gemengen und die allgemeine Lösung des Problems muss darüber Auskunft geben. Mir sind zwar experimentelle Daten hierüber nicht bekannt, aber mir scheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen.

Wären nun für alle Mischungsverhältnisse die zugehörigen Drucke und Volumina beginnender und vollendeter Verflüssigung bekannt, etwa vermöge folgender allgemeiner Beziehungen:

$$\begin{cases} v_1^0 = \varphi(p^0) \\ x_1 = \chi(v_1^0) \\ y_1 = \psi(v_1^0) \end{cases}$$

$$\begin{cases} v_2^0 = \vartheta(p^0) \\ x_2 = \pi(v_2^0) \\ y_2 = \tau(v_2^0) \end{cases}$$

wo $\varphi\ \chi\ \psi\ \vartheta\ \pi\ \tau$ entsprechende Funktionen sein mögen, so könnten wir uns mit Hilfe der Gleichungen (III) und (III^a) einen Ausdruck für $(vpxy)$ verschaffen, welchem die Gesamtheit der empirischen Isothermen entsprechen würde. Der vorhin erwähnte Fall, dass p^0 für verschiedene Gemenge der Druck beginnender und vollendeter Verflüssigung sein

könnte, würde dadurch gekennzeichnet sein, dass die Funktionen φ und ϑ mehrere physikalisch brauchbare Werte von v_1^0 und v_2^0 ergeben. Nehmen wir nun an, die Ausdrücke sowohl für die Gesamtheit der empirischen als auch der theoretischen Isothermen wären bekannt, dann erhalten wir für ein bestimmtes Mischungsverhältnis, d. h. für zwei konstante Werte x und y zwei Gleichungen, welche als Veränderliche nur Druck und Volumen enthalten.

In einem ebenen Koordinatensystem, dessen Ordinaten die Drucke und dessen Abscissen die Volumina vorstellen, entsprechen dann jenen zwei Gleichungen die empirische und theoretische Isotherme des betreffenden Gemenges, denen wir nebenstehende Form geben dürfen. Da der mittlere Druck auf der empirischen Isotherme CDE gleich dem mittleren Druck auf der theoretischen $CFDGE$ sein muss, so folgt, dass Flächeninhalt A gleich Flächeninhalt B ist.[1])

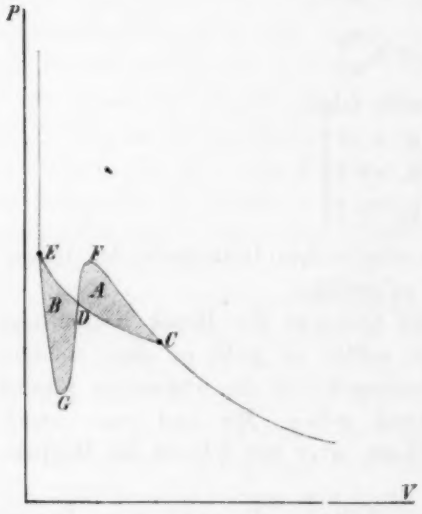


Fig. 2.

Wenn nun nur der Ausdruck für die Gesamtheit der theoretischen Isothermen gegeben wäre, so dürfte derjenige für die empirischen gefunden werden können mit Rücksicht auf die Bedingungen (III) und (III^a) und auf die Forderung, dass für je zwei beliebige Werte x und y die erwähnten durch empirische und theoretische Isotherme gebildeten Flächen einander gleich werden. Wie sich die Sache verhält, wenn die drei Stoffe nicht mehr beliebig mischbar sind, brauche ich wohl nicht mehr auseinanderzusetzen. Es giebt dann eben mehrere Ausdrücke für die empirischen Isothermen, wieviel, das muss eine Untersuchung der Gleichung der theoretischen Isothermen lehren.

Dass sich derselbe Gedankengang ohne weiteres auf Gemenge von beliebig vielen Stoffen ausdehnen lässt, wird wohl keines Beweises bedürfen.

[1]) Siehe Clausius, Wied. Ann. **9**, 356. 1880.

München, im Oktober 1890.

Spezielle Fälle von Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systemes.

Von

Eduard Riecke.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Im Anschluss an die in einer früheren Mitteilung[1]) enthaltenen allgemeinen Sätze sollen im folgenden einige spezielle Fälle von Gleichgewichtserscheinungen einer etwas eingehenderen Untersuchung unterworfen werden. Es handelt sich zunächst darum, an bestimmten Beispielen zu untersuchen, wie die wirkliche Entwickelung der Zustandsänderungen und Gleichgewichtserscheinungen eines Körpers oder Körpersystems in das durch jene allgemeinen Sätze gegebene Schema sich einordnet. Dabei wird sich dann zeigen, dass jenes Schema noch einer gewissen Ergänzung bedarf, wenn eine vollständige Beschreibung jener Erscheinungen gegeben werden soll.

I. Zustandsänderungen einer einzigen Substanz.

Wenn die Zahl der chemischen Komponenten sich auf 1 reduziert, so ist die grösste mögliche Zahl koëxistierender Phasen gleich 3. Durch diejenigen Werte von Druck und Temperatur, für welche 3 verschiedene Phasen im Gleichgewichte nebeneinander bestehen können, bestimmen wir ebenso wie in dem früher betrachteten allgemeinen Falle einen Punkt der pT-Ebene, welcher jetzt als ein dreifacher Punkt bezeichnet wird. Ist die Gesamtzahl der Phasen, welche die gegebene Substanz anzunehmen vermag, gleich n, so ist die Anzahl der möglichen Tripelpunkte gleich $\frac{n(n-1)(n-2)}{1\cdot 2\cdot 3}$. Würden all diese Punkte in Wirklichkeit existieren, so würden sie verbunden sein durch $\frac{n(n-1)}{1\cdot 2}$ Grenzkurven, längs welcher je zwei verschiedene Phasen im Gleichgewichte

[1]) Gött. Nachr. 1890, S. 223. Diese Zeitschr. 6, 268.

sich befinden. In den Feldern, in welche die Ebene p, T durch die Grenzkurven geteilt wird, würde endlich nur je eine Phase bestehen können.

Ist $n=4$, so würde hiernach die Anzahl der möglichen Tripelpunkte gleich 4, die Anzahl der möglichen Grenzen gleich 6 sein.

Als Beispiel für diesen Fall können wir den Phosphor benützen. Von den möglichen Tripelpunkten sind 2 bekannt, in dem einen bestehen im Gleichgewicht nebeneinander fester und flüssiger gelber und gasförmiger Phosphor; in dem anderen flüssiger gelber Phosphor, roter Phosphor und gasförmiger Phosphor.

Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Phosphors liegt bei dem Druck einer Atmosphäre bei 44°. Das spezifische Gewicht ist bei 0° gleich 1·83. Die spezifischen Volumina des flüssigen und festen gelben Phosphors bei der Schmelztemperatur ergeben sich zu 0·575 und 0·556 (g. cm). Die Schmelzwärme des gelben Phosphors bezogen auf 1 g und ausgedrückt in kleinen Kalorien ist gleich 5·03. Benützen wir als Einheit des Drucks den Druck von 1 g auf 1 cm², so wird das Wärmeäquivalent gleich 42700, und somit die Änderung der Schmelztemperatur mit dem Drucke

$$\frac{dt}{dp}=\frac{317\times 0\cdot 019}{42700\times 5\cdot 03}.$$

Nehmen wir als Einheit des Druckes den Druck von 1 Atmosphäre, so wird:

$$\frac{dt}{dp}=\frac{317\times 0\cdot 019\times 1033}{42700\times 5\cdot 03}=0\cdot 029,$$

d. h. für eine Zunahme des Druckes um 1 Atmosphäre steigt die Schmelztemperatur um 0·03° C. Wenn wir den Druck nach Atmosphären rechnen, so ist hiernach die Grenzkurve zwischen dem flüssigen und festen gelben Phosphor eine gerade Linie, welche gegen die Axe des Druckes unter einem Winkel von 1·7° geneigt ist.

Den Beobachtungen von Schrötter und von Troost und Hautefeuille entsprechend kann die Grenze zwischen flüssigem gelbem und zwischen dampfförmigem Phosphor dargestellt werden durch die Gleichung

$$\log p=-2\cdot 7502+2\cdot 064\log T-\frac{1530}{T}.$$

Setzen wir hier für T die absolute Schmelztemperatur des Phosphors, so ergeben sich für den ersten dreifachen Punkt desselben die Koordinaten $p=0\cdot 0038$ Atmosphären, $T=317°$.

Bezeichnen wir die Phasen des dampfförmigen, des flüssigen und

des festen gelben Phosphors als die Phasen 1, 2 und 3, so sind die spezifischen Volumina derselben in dem dreifachen Punkt in ccm

$$v_1 = 55100, \quad v_2 = 0{\cdot}575, \quad v_3 = 0{\cdot}556.$$

Bezeichnen wir durch $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{12}$, $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{23}$, $\left(\frac{dp}{dt}\right)_{31}$ die Richtungstangenten der in dem dreifachen Punkte zusammenlaufenden Grenzkurven, so ist

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{12}(v_1 - v_2) + \left(\frac{dp}{dt}\right)_{23}(v_2 - v_3) + \left(\frac{dp}{dt}\right)_{31}(v_3 - v_1) = 0$$

oder

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{31} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{12} + \frac{v_2 - v_3}{v_1}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{23}.$$

Nun ist:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{12} = 0{\cdot}000826, \quad \left(\frac{dp}{dt}\right)_{23} = 34{\cdot}5,$$

somit

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{31} = 0{\cdot}000838.$$

In dem zweiten dreifachen Punkt des Phosphors sind miteinander im Gleichgewicht gasförmiger Phosphor, fester roter und flüssiger gelber Phosphor. Die Koordinaten desselben sind:

$$p = 0{\cdot}56 \text{ Atmosphären}, \quad T = 499^{\circ}.$$

Die Grenzkurve zwischen dem gasförmigen und flüssigen gelben Phosphor besitzt in diesem Punkte die Richtungstangente:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{12} = 0{\cdot}0103.$$

Die spezifischen Volumina des gasförmigen, flüssigen gelben und festen roten Phosphors haben in dem Tripelpunkte die Werte

$$v_1 = 582, \quad v_2 = 0{\cdot}628, \quad v_4 = 0{\cdot}511 \text{ ccm}.$$

Die beiden letzteren Werte sind unsicher infolge unserer mangelhaften Kenntnis der Ausdehnungskoëffizienten. Die Übergangswärme zwischen flüssigem gelbem und rotem Phosphor kann gleich 880 K gesetzt werden. Hiernach wird die Neigung der Grenzkurve zwischen flüssigem gelbem und rotem Phosphor gegeben durch die Gleichung:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{24} = -\frac{42700 \times 880}{499 \times 0{\cdot}117 \times 1033} = -623.$$

Mit Hilfe dieser Werte ergiebt sich dann für die Richtungstangente der die Phasen 1 und 4 trennenden Grenzkurven der Wert

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{14} = -0{\cdot}115.$$

Benützt man ausser den im vorhergehenden enthaltenen Angaben noch die von Troost und Hautefeuille beobachteten Werte der Dampfspannungen über rotem Phosphor, so ergiebt sich für die Zustandsänderungen dieses Stoffes das in Fig. 1 gezeichnete Bild. A und B sind die beiden dreifachen Punkte; die horizontalen geraden Linien

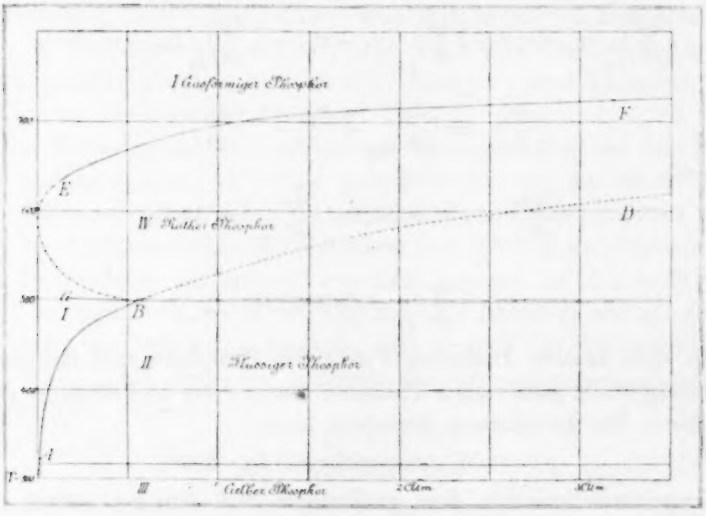


Fig. 1.

sind die Grenzen zwischen festem gelbem und flüssigem gelbem Phosphor, sowie zwischen flüssigem gelbem und rotem Phosphor; AB ist die Kurve der Dampfspannung des flüssigen gelben Phosphors; BD die labile Verlängerung derselben jenseits der Umwandlungstemperatur von gelbem und rotem Phosphor. EF ist die Kurve der beobachteten Dampfspannungen des roten Phosphors, BG die Tangente der Grenzkurve zwischen rotem Phosphor und Phosphordampf in dem Tripelpunkte. Die Dampfspannungskurve des roten Phosphors würde hiernach durch eine Linie zu ergänzen sein, deren Verlauf durch das Kurvenstück BE angedeutet ist. Das von der gasförmigen Phase des Phosphors eingenommene Gebiet I wird durch diese Kurve in zwei Teile zerlegt, welche miteinander nur durch einen schmalen Streifen zusammenhängen. In dem an AB grenzenden Teile des Gebietes findet Sublimation des Phosphors von kälteren nach heisseren Stellen des von demselben eingenommenen Raumes statt.

II. Zwei chemische Komponenten mit 5 verschiedenen Phasen.

Die Maximalzahl der Phasen, welche im Gleichgewicht nebeneinander existieren können, ist gleich 4; die mögliche Anzahl der vierfachen Punkte gleich 5, der sie verbindenden Grenzen gleich 10.

Das einfachste Beispiel für diesen Fall bieten zwei Substanzen, welche chemisch nicht aufeinander wirken, und welche sich im flüssigen Zustande weder mischen noch lösen. Wir haben dann zwei feste, zwei flüssige und eine gasförmige Phase.

Die Zahl der vierfachen Punkte, welche wirklich existieren können, ist gleich 3: in dem ersten koëxistieren die festen und die flüssigen Phasen der beiden Komponenten, in dem zweiten die dampfförmige Phase mit den beiden festen Phasen und der flüssigen Phase der ersten Komponente, in dem dritten die dampfförmige Phase mit den beiden flüssigen Phasen und der festen Phase der zweiten Komponente. Bezeichnen wir die verschiedenen Phasen durch die Buchstaben g, l_1, l_2, s_1, s_2, so können wir die drei vierfachen Punkte A, B, C charakteri-

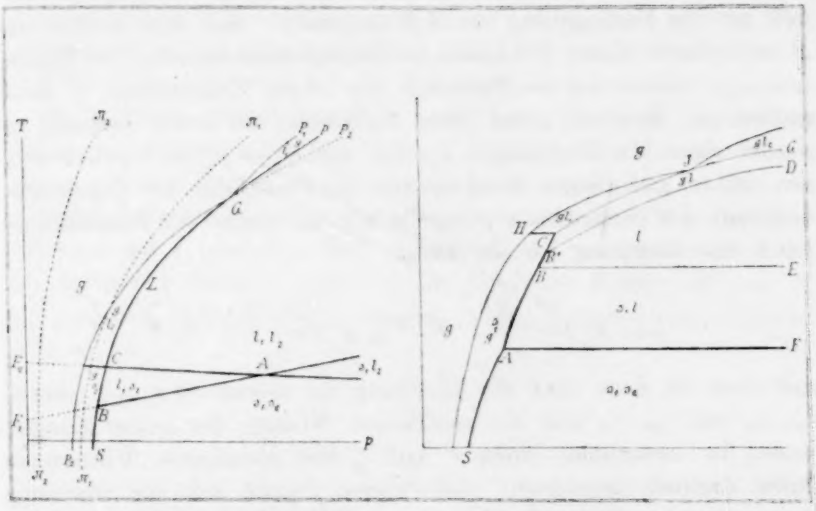


Fig. 2.

Fig. 3.

sieren durch die Symbole $(l_1\ l_2\ s_1\ s_2)$, $(g\ l_1\ s_1\ s_2)$, $(g\ l_1\ l_2\ s_2)$. In dem Quadrupelpunkt A (Fig. 2) durchschneiden sich die Schmelzkurven der beiden Substanzen; längs der vier von A ausgehenden Kurven koëxistieren die Phasen $(l_1\ s_1\ s_2)$, $(l_2\ s_1\ s_2)$, $(l_1\ l_2\ s_2)$ und $(l_1\ l_2\ s_1)$, also immer zwei Phasen der einen mit einer Phase der anderen Komponente. Gehen wir von den Grenzlinien nach der einen oder anderen Seite ab,

so kann jene letztere Phase natürlich nicht verschwinden, da ja sonst die entsprechende Komponente aus dem System ausscheiden würde. Dadurch werden die Phasen, welche in den 4 in A zusammenstossenden Winkelräumen im Gleichgewicht sich befinden, vollkommen bestimmt, sobald nur auf stabile Zustände Rücksicht genommen wird. Man hat in dem einen die Phasen $(s_1\ s_2)$, in dem gegenüberliegenden $(l_1\ l_2)$, in den zwischenliegenden Winkeln $(l_1\ s_2)$ und $(l_2\ s_1)$.

Wir gehen über zu dem vierfachen Punkte B, in welchem die gasförmige Phase, g, koëxistiert mit den beiden festen Phasen s_1, s_2 und mit der flüssigen Phase der ersten Komponente l_1. Betrachten wir die vier von B auslaufenden Grenzen, so findet auf der schon zuvor betrachteten Grenze BA Gleichgewicht statt zwischen den Phasen $(l_1\ s_1\ s_2)$; längs einer zweiten Grenze BF_1 koëxistieren die Phasen $(g\ l_1\ s_1)$; diese zweite Grenze wird bestimmt durch die Bedingung, dass auf derselben die Potentiale μ_1' und μ_1'', welche der flüssigen und festen Phase der Komponente 1 entsprechen, einander gleich sind; die Grenze ist also nichts anderes als die Schmelzkurve dieser Komponente und fällt mit der Verlängerung von AB zusammen. Auf einer dritten von B auslaufenden Kurve BS haben wir Gleichgewicht zwischen den Phasen $(g\ s_1\ s_2)$. Setzen wir die Potentiale der beiden Komponenten in ihrer gasförmigen Mischung gleich ihren Potentialen im festen Zustand, so werden durch die Gleichungen $\mu_1 = \mu_1''$ und $\mu_2 = \mu_2''$ die Partialdrucke der beiden gasförmigen Komponenten als Funktionen der Temperatur bestimmt; der Gesamtdruck p ergiebt sich als Summe der Partialdrucke durch eine Gleichung von der Form

$$p = A_1'' T^{\frac{c_{p1} - c_1''}{c_{p1} - c_{v1}}} e^{-B_1''/T} + A_2'' T^{\frac{c_{p2} - c_2''}{c_{p2} - c_{v2}}} e^{-B_2''/T}$$

und diese ist dann auch die Gleichung der Grenze $(g\ s_1\ s_2)$. Durch c_{p1}, c_{v1} und c_{p2}, c_{v2} sind die spezifischen Wärmen der beiden Komponenten im Gaszustande, durch c_1'' und c_2'' ihre spezifischen Wärmen im festen Zustande bezeichnet. Ganz ebenso ergiebt sich die Gleichung der vierten von B ausgehenden Grenze $BC = (g\ l_1\ s_2)$. Verstehen wir unter c_1' die spezifische Wärme der ersten Komponente im flüssigen Zustande, so wird dieselbe:

$$p = A_1' T^{\frac{c_{p1} - c_1'}{c_{p1} - c_{v1}}} e^{-B_1'/T} + A_2'' T^{\frac{c_{p2} - c_2''}{c_{p2} - c_{v2}}} e^{-B_2''/T}.$$

Gehen wir endlich noch über zu der Betrachtung des Punktes $C = (g\ l_1\ l_2\ s_2)$; die Grenzen $(l_1\ l_2\ s_2) = CA$ und $(g\ l_2\ s_2) = CF_2$ sind

repräsentiert durch die Schmelzkurve der Komponente 2; die Gleichung der Grenze $(g\,l_1\,s_2) = CB$ ist bereits angegeben; die Gleichung der Grenze $(g\,l_1\,l_2)$ ist

$$p = A_1' T^{\frac{c_{p1} - c_1'}{c_{v1}}} e^{-B_1'/T} + A_2' T^{\frac{c_{p2} - c_2'}{c_{v2}}} e^{-B_2'/T},$$

wo unter c_2' die spezifische Wärme der zweiten Komponente im flüssigen Zustande zu verstehen ist.

Während bei den in A zusammenstossenden Winkelräumen die in denselben koëxistierenden Phasen vollkommen bestimmt waren, ist dies nicht der Fall bei den an B und C stossenden jenseits der Kurve $SBCL$ liegenden Räumen; in dem Raume SBF_1 können zusammenbestehen entweder die Phasen $(g\,s_1)$ oder $(g\,s_2)$; in F_1BCF_2 entweder $(g\,l_1)$ oder $(g\,s_2)$; in F_2CL entweder $(g\,l_1)$ oder $(g\,l_2)$. Welcher dieser verschiedenen Fälle in Wirklichkeit eintritt, das hängt ab von den besonderen Verhältnissen des Systems; dem allgemeinen Schema werden dadurch noch gewisse nähere Bestimmungen hinzugefügt, mit deren Entwickelung wir uns im folgenden beschäftigen wollen.

Wir betrachten zunächst die Verhältnisse an der Grenze SB. In einem beliebigen Punkt derselben haben wir Gleichgewicht zwischen den festen Komponenten und ihren Dämpfen. Wir bezeichnen den ganzen von dem System eingenommenen Raum mit V, den von Dämpfen erfüllten Teil desselben mit v, die Volumina der festen Teile der Komponenten mit v_1'' und v_2''. Sind δ_1 und δ_2 die spezifischen Gewichte der gesättigten Dämpfe, σ_1 und σ_2 die der festen Körper, M_1 und M_2 die gesamten Massen, welche von den beiden Komponenten vorhanden sind, so ist

$$v = \frac{V - M_1/\sigma_1 - M_2/\sigma_2}{1 - \delta_1/\sigma_1 - \delta_2/\sigma_2}$$

$$v_1'' = \frac{M_1/\sigma_1(1 - \delta_2/\sigma_2) - \delta_1/\sigma_1\,(V - M_2/\sigma_2)}{1 - \delta_1/\sigma_1 - \delta_2/\sigma_2}$$

$$v_2'' = \frac{M_2/\sigma_2(1 - \delta_1/\sigma_1) - \delta_2/\sigma_2(V - M_1/\sigma_1)}{1 - \delta_1/\sigma_1 - \delta_2/\sigma_2}.$$

Bezeichnen wir durch m_1 und m_2 die Massen der dampfförmigen Teile beider Komponenten, durch p_1 und p_2 ihre Partialdrucke, so findet jederzeit die Beziehung statt

$$v = m_1 \frac{R_1 T}{p_1} = m_2 \frac{R_2 T}{p_2}.$$

So lange wir uns in einem Punkt der Grenze SB befinden, sind für

p_1 und p_2 die Sättigungsdrucke der beiden Komponenten zu setzen, welche im folgenden durch π_1 und π_2 bezeichnet werden mögen.

Lassen wir das Gesamtvolumen V wachsen, so wird das Volumen v der dampfförmigen Phase zunehmen, dagegen werden die Volumina der festen Phasen sich verringern, und zwar wird zuerst v_1'' gleich Null, wenn

$$\frac{M_1}{\delta_1}\left(1-\frac{\delta_2}{\sigma_2}\right)+\frac{M_2}{\sigma_2}<\frac{M_2}{\delta_2}\left(1-\frac{\delta_1}{\sigma_1}\right)+\frac{M_1}{\sigma_1}$$

oder

$$\frac{M_1}{\delta_1}<\frac{M_2}{\delta_2}$$

dagegen zuerst v_2'' gleich Null, wenn

$$\frac{M_1}{\delta_1}\left(1-\frac{\delta_2}{\sigma_2}\right)+\frac{M_2}{\sigma_2}>\frac{M_2}{\delta_2}\left(1-\frac{\delta_1}{\sigma_1}\right)+\frac{M_1}{\sigma_1}$$

oder

$$\frac{M_1}{\delta_1}>\frac{M_2}{\delta_2}.$$

Wir untersuchen zunächst den ersteren Fall; in dem Augenblick, in welchem v_1'' verschwindet, ist die erste Komponente nur noch in der gasförmigen Phase enthalten. Ihr Partialdruck, welcher erst noch gleich dem Sättigungsdrucke π_1 war, nimmt ab, sobald das Gesamtvolumen V noch weiter vergrössert wird. Dagegen bleibt der Partialdruck der zweiten Komponente gleich ihrem Sättigungsdrucke, so lange dieselbe noch in ihrer festen Phase vorhanden ist. Die Volumina der gasförmigen und der festen Phase bestimmen sich durch die Gleichungen

$$v=\frac{V-M_2/\sigma_2}{1-\delta_2/\sigma_2},\quad v_2''=\frac{M_2/\sigma_2-\delta_2/\sigma_2\,V}{1-\delta_2/\sigma_2}.$$

Der Partialdruck der ersten Komponente ergiebt sich aus der Gleichung

$$v=\frac{M_1R_1T}{p_1}=\frac{m_2R_2T}{\pi_2}.$$

Lassen wir V fortwährend wachsen, so wird schliesslich $V=\frac{M_2}{\delta_2}$ und damit v_2'' gleich Null; die beiden festen Phasen sind jetzt vollkommen verschwunden; in der gasförmigen Phase hat die erste Komponente den Partialdruck $p_1=\frac{M_1R_1}{M_2R_2}\pi_2$, der Gesamtdruck ist somit

$$p=\pi_2\left(1+\frac{M_1R_1}{M_2R_2}\right)$$

er unterscheidet sich von dem Sättigungsdruck der zweiten Komponente durch einen Faktor, welcher abhängig ist von der Natur der beiden Komponenten und von dem Verhältnis ihrer Massen. Sobald man das

Volumen V noch weiter wachsen lässt, kann nur die gasförmige Phase existieren, deren Druck von nun an durch das Boylesche Gesetz bestimmt wird. Die Kurve

$$p = \left(1 + \frac{M_1 R_1}{M_2 R_2}\right) A_2'' T^{\frac{c_{p2} - c_2''}{c_{p2} - c_{v2}}} e^{-\frac{B_2''}{T}}$$

stellt hiernach eine weitere Grenzkurve dar, längs welcher die gasförmige Phase im Gleichgewicht sich befindet mit der festen Phase s_2 allein. Mit Bezug auf die Lage dieser Grenzkurve möge folgendes bemerkt werden. Ist $M_1 = 0$, so fällt dieselbe zusammen mit der Kurve des Sättigungsdruckes der Komponente 2; andererseits ist nach unserer Voraussetzung $\frac{M_1 R_1}{\pi_1}$ notwendig kleiner als $\frac{M_2 R_2}{\pi_2}$, $\frac{M_1 R_1}{M_2 R_2} < \frac{\pi_1}{\pi_2}$ und

$$p = \pi_2 \left(1 + \frac{M_1 R_1}{M_2 R_2}\right) < \pi_1 + \pi_2.$$

Wird $\frac{M_1 R_1}{M_2 R_2} = \frac{\pi_1}{\pi_2}$ so ist $p = \pi_1 + \pi_2$.

Man sieht hieraus, dass die neue Grenzkurve (gs_2) unter allen Umständen beschränkt ist auf den Raum zwischen der Kurve des Sättigungsdruckes π_2 und der Grenze SB.

Ganz in derselben Weise erledigt sich natürlich der zweite Fall, in welchem $\frac{M_1 R_1}{M_2 R_2} > \frac{\pi_1}{\pi_2}$. Jenseits der Grenze ist Gleichgewicht zwischen der gasförmigen Phase und der festen Phase s_1. Bei einem bestimmten Drucke verschwindet aber die feste Phase und es existiert wieder eine Kurve, längs welcher Gleichgewicht vorhanden ist zwischen g und s_1. Die Gleichung dieser Kurve ist gegeben durch

$$p = \pi_1 \left(1 + \frac{M_2 R_2}{M_1 R_1}\right)$$

Sie ist unter allen Umständen eingeschlossen zwischen der Grenze SB und der Kurve des Sättigungsdruckes π_1.

Ganz analog gestalten sich die Verhältnisse in den Räumen $F_1 BCF_2$ und $F_2 CL$.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergiebt sich, dass zu der graphischen Darstellung der Zustandsänderungen unseres Systems die zuerst betrachteten in den Quadrupelpunkten sich schneidenden Linien, auf welchen je drei Phasen im Gleichgewicht sich befinden, nicht genügen. Es treten vielmehr zu diesen Linien noch andere hinzu, auf welchen Gleichgewicht vorhanden ist zwischen zwei Phasen, jenseits

welcher nur noch eine einzige Phase existiert. Zwischen den beiden Arten von Linien ist aber ein charakteristischer Unterschied; die ersten sind allein abhängig von den allgemeinen physikalischen Konstanten der beiden Komponenten, die letzteren ausserdem von dem Verhältnis ihrer Massen, also von den speziellen Bedingungen des Versuches. Wir bezeichnen diese letzteren Grenzen als Grenzen zweiter Ordnung, die ersteren als Grenzen erster Ordnung oder Hauptgrenzen.

Mit Benutzung dieser verschiedenen Grenzlinien ist nun das Verhalten unserer Substanz Veränderungen der Temperatur und des Druckes gegenüber in folgender Weise darzustellen. Wir konstruieren die Kurven der Schmelztemperatur für beide Komponenten und die Kurve des Dampfdruckes, $p = \pi_1 + \pi_2$, die Grenzen erster Ordnung. Wir zeichnen ausserdem die Kurven

$$p_2 = \pi_2 \left(1 + \frac{M_1 R_1}{M_2 R_2}\right) \text{ und } p_1 = \pi_1 \left(1 + \frac{M_2 R_2}{M_1 R_1}\right).$$

Nun sind drei Fälle denkbar.

1. Die Kurve p_2 liegt in dem Raume, welcher von der Axe T einerseits, der Kurve $p = \pi_1 + \pi_2$ andererseits begrenzt wird. In diesem Falle ist $\frac{M_1 R_1}{M_2 R_2} < \frac{\pi_1}{\pi_2}$; und die Komponente 2 geht über die Grenze $SBCL$ hinüber; p_2 repräsentiert eine Grenze zweiter Ordnung, auf welcher Gleichgewicht besteht zwischen den Phasen s_2, g unterhalb der Haupt-Grenze CF_2, zwischen den Phasen l_2, g oberhalb derselben. Die Grenze erster Ordnung BF_1 verliert in diesem Falle ihre reelle Bedeutung, da mit Ausnahme des Punktes B die Phasen g, l_1, s_1 nirgends zusammen existieren. Längs CF_2 haben wir Gleichgewicht zwischen l_2, s_2, g; da aber jenseits der Kurve p_2 nur noch die Phase g existiert, so hat eine Verlängerung von CF_2 über die Kurve p_2 hinaus keinen Zweck. Die Kurve p_1 liegt von der Axe T überall weiter ab als die Kurve $\pi_1 + \pi_2$ und kommt bei der Beschreibung der Zustandsänderungen nicht in Betracht.

2. Die Kurve p_2 liegt von der Axe der Temperatur aus gerechnet jenseits der Kurve $\pi_1 + \pi_2$, p_1 diesseits. Über die Grenze $SBCL$ geht in diesem Falle die Komponente 1; p_1 ist eine Grenze zweiter Ordnung, auf welcher die Phasen g, s_1 beziehungsweise g, l_1 koëxistieren; auf dem bis zu derselben reichenden Stücke der Hauptgrenze BF_1 koëxistieren die Phasen g, l_1, s_1. Die Kurve p_2 und die Grenze CF_2 sind ohne Bedeutung.

3. Die Kurven p_1 und p_2 treffen in einem Punkte G der Grenze

$\pi_1 + \pi_2$ zusammen, d. h. es existiert eine bestimmte Temperatur, für welche $\frac{M_1 R_1}{M_2 R_2} = \frac{\pi_1}{\pi_2}$. In diesem Fall wird der Raum, welcher allein von der Phase g erfüllt wird, begrenzt durch die beiden von G ausgehenden und diesseits der Kurve $\pi_1 + \pi_2$ liegenden Zweige der Kurven p_1 und p_2; in dem durch $\pi_1 + \pi_2$ und p_1 begrenzten Streifen geht die Komponente 1, in dem durch $\pi_1 + \pi_2$ und p_2 begrenzten die Komponente 2 über die Grenze. Je nach der Lage von G und der Lage der in Betracht kommenden Kurvenzweige p_1 und p_2 ist eine Reihe verschiedener Fälle möglich, mit deren Aufzählung wir uns nicht aufhalten wollen.

III. Zwei Komponenten, welche miteinander ein Kryohydrat bilden.

In diesem Falle existieren 4 Phasen, eine gasförmige, g, eine flüssige, l, zwei feste, s_1 und s_2, und daher nur ein Quadrupelpunkt A, Fig. 3, dem Gleichgewichte $(gls_1 s_2)$ entsprechend. Auf den 4 von A ausgehenden Grenzen erster Ordnung findet Gleichgewicht statt zwischen den Phasen $(ls_1 s_2)$, $(gs_1 s_2)$, (gls_1), (gls_2).

Wir betrachten zunächst die Grenze $AF = (ls_1 s_2)$. Bezeichnen wir durch μ_1'' und μ_2'' die Potentiale der beiden Komponenten in ihrer flüssigen Mischung, durch μ_1''' und μ_2''' ihre Potentiale im festen Zustande, so haben wir zur Bestimmung der Grenze die Gleichungen

$$\mu_1''\left(p, T, \frac{m_1''}{v''}, \frac{m_2''}{v''}\right) = \mu_1'''(p, T)$$

$$\mu_2''\left(p, T, \frac{m_2''}{v''}, \frac{m_1''}{v''}\right) = \mu_2'''(p, T)$$

$$p = p\left(T, \frac{m_1''}{v''}, \frac{m_2''}{v''}\right);$$

$\frac{m_1''}{v''}$ und $\frac{m_2''}{v''}$ sind die Dichtigkeiten der beiden Komponenten in der flüssigen Phase. Ist die Temperatur gegeben, so können wir aus diesen Gleichungen p, $\frac{m_1''}{v''}$ und $\frac{m_2''}{v''}$ als Funktionen der Temperatur berechnen. Wir erhalten also zunächst die Gleichung der Grenze, ausserdem aber in jedem derselben angehörenden Punkt p, T vollständig bestimmte Werte der Dichtigkeiten $\frac{m_1''}{v''}$ und $\frac{m_2''}{v''}$; in jedem Punkt der Grenze hat somit die flüssige Phase eine ganz bestimmte Zusammensetzung. Führen wir Wärme zu, so werden die beiden festen Körper

schmelzen, aber in einem solchen Verhältnis, dass die Zusammensetzung der Phase l dieselbe bleibt.

Gehen wir über zu der Betrachtung der beiden längs der Grenze AF zusammenhängenden Flächenräume. Auf der unterhalb AF liegenden, tieferen Temperaturen entsprechenden Fläche existieren nebeneinander die beiden festen Phasen. In dem oberhalb AF liegenden Raume koëxistieren je nach den Verhältnissen des Versuches entweder die Phasen l und s_1 oder die Phasen l und s_2.

Wir setzen das im allgemeinen von Temperatur und Druck abhängende Mischungsverhältnis der beiden Komponenten in der flüssigen Phase $\frac{m_1''}{m_2''} = \alpha$; ist nun das Verhältnis der ganzen von beiden Komponenten vorhandenen Mengen $\frac{M_1}{M_2} > \alpha$, so tritt die Komponente 1 über die Grenze. In dem oberhalb der Grenze AF liegenden Raume sind dann die Bedingungen des Gleichgewichtes

$$\mu_1''\left(p,\ T, \frac{m_1''}{v''},\ \frac{M_2}{v''}\right) = \mu_1'''(p,\ T)$$

$$p = p\left(T, \frac{m_1''}{v''},\ \frac{M_2}{v''}\right).$$

Ist p und T gegeben, so bestimmen diese Gleichungen die Dichtigkeiten $\frac{m_1''}{v''}$ und $\frac{M_2}{v''}$, also auch das Volumen v'' der flüssigen Phase. Halten wir den Druck konstant, so können wir den Zustand unseres Systems ändern durch Wärmezufuhr; ist der Zustand zuerst gegeben durch einen Punkt der Grenze AF, so bleibt die Temperatur bei Wärmezufuhr konstant, bis die Phase s_2 vollständig verschwunden ist. Von nun an steigt die Temperatur, und die feste Komponente s_1 schmilzt in einem solchen Verhältnis ab, dass die flüssige Phase jederzeit die durch Temperatur und Druck bestimmte Zusammensetzung hat. Schliesslich wird infolge hiervon auch die Phase s_1 verschwinden. Die Temperatur, bei welcher dies geschieht, ergiebt sich aus der Zusammensetzung der flüssigen Phase nach dem Verschwinden von s_1, bei welcher jetzt auf M_1 Gewichtsteile der ersten Komponente M_2 Gewichtsteile der zweiten kommen; der Konzentration M_2/M_1 entspricht eine Erniedrigung des normalen Gefrierpunktes der Komponente 1; ist diese bekannt, so ist damit auch die Temperatur bestimmt, bei welcher die Phase s_1 verschwindet; oberhalb dieser Temperatur existiert nur noch die Phase l. Wenn wir denselben Prozess bei anderen Drucken wiederholen, so gelangen wir zu anderen Verschwindungspunkten der Phase s_1. Es er-

giebt sich auf diese Weise die Existenz einer Grenze zweiter Ordnung, oberhalb welcher nur noch die flüssige Phase existiert. Es ist diese Grenze nichts anderes als die Kurve der Schmelztemperaturen der Komponente 1 erniedrigt durch die Lösung von M_2 Teilen der Komponente 2 in M_1 Teilen von 1. Die Kurve ist andererseits dadurch bestimmt, dass für sie das Mischungsverhältnis α der beiden Komponenten den konstanten Wert M_1/M_2 besitzt.

Besonders bemerkenswert ist der Fall, dass das Mischungsverhältnis α der flüssigen Phase für einen Punkt der Grenze AF gleich ist M_1/M_2. Es bildet dann unser System in diesem Punkt ein reines Kryohydrat und schmilzt bei Wärmezufuhr ohne Rest wie ein homogener fester Körper. Ist nun für einen kleineren Wert des Druckes M_1/M_2 grösser als das demselben entsprechende Mischungsverhältnis α, geht also hier bei Wärmezufuhr die Phase s_1 über die Grenze AF, so wird im allgemeinen bei einem höheren Drucke M_1/M_2 kleiner als α sein; es geht also dann umgekehrt die Phase s_2 über die Grenze AF. Die zuvor betrachtete Grenze zweiter Ordnung berührt die Hauptgrenze AF in dem Punkte, für welchen $\alpha = \frac{M_1}{M_2}$; in dem zwischen den beiden Grenzen liegenden Raume koëxistieren auf der einen Seite von dem Berührungspunkte die Phasen l und s_1, auf der andern die Phasen l und s_2.

Bezeichnen wir die Richtungstangente der Kurve AF durch $\left(\frac{dp}{dT}\right)'$, so ergiebt sich:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)'\left(\frac{v''}{m_1''} - \frac{v_1'''}{m_1'''} - \frac{m_2''}{m_1''}\frac{v_2'''}{m_2'''}\right) = \frac{\eta''}{m_1''} - \frac{\eta_1'''}{m_1'''} - \frac{m_2''}{m_1''}\frac{\eta_2'''}{m_2'''}.$$

Setzen wir die Entropie der Phase l gleich $\eta_1'' + \eta_2''$, so können wir diese Gleichung auf die Form bringen

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)'\left(\frac{v''}{m_1''} - \frac{v_1'''}{m_1'''} - \frac{m_2''}{m_1''}\frac{v_2'''}{m_2'''}\right) = \frac{\eta_1''}{m_1''} - \frac{\eta_1'''}{m_1'''} + \frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{\eta_2''}{m_2''} - \frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right).$$

Die rechte Seite der Gleichung ist dann nichts anderes als die Wärme, welche konsumiert wird, so oft ein Gramm der Komponente 1 aus dem festen Zustande in den Zustand der Lösung l übergeht, dieselbe noch dividiert durch die absolute Temperatur.

Wir gehen nun über zu der Grenze $AS = (gs_1s_2)$. Mit Bezug auf diese gelten dieselben Bemerkungen, wie in dem vorhergehenden Falle

zweier Substanzen, bei welchen nur die Dämpfe mischbar sind. Die Richtungstangente der Grenzkurve wird bestimmt durch die Gleichung

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)''\left(\frac{v'}{m_1'}-\frac{v_1'''}{m_1'''}-\frac{m_2'}{m_1'}\frac{v_2'''}{m_2'''}\right)=\frac{\eta_1'}{m_1'}-\frac{\eta_1'''}{m_1'''}+\frac{m_2'}{m_1'}\left(\frac{\eta_2'}{m_2'}-\frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right).$$

Die Bedeutung der rechten Seite ist analog der bei der Kurve AF angegebenen, das Verhältnis $\frac{m_2'}{m_1'}=\frac{\pi_2 R_1}{\pi_1 R_2}$. Es ergiebt sich ferner die selbstverständliche Beziehung

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)''=\frac{d\pi_1}{dT}+\frac{d\pi_2}{dT}.$$

Die dritte zu betrachtende Grenzkurve sei diejenige, auf welcher Gleichgewicht besteht zwischen den Phasen g, l und s_2. Die Bedingungen für das Gleichgewicht sind, wenn durch π_1 und π_2 wieder die Drucke der gesättigten Dämpfe bezeichnet werden,

$$\mu_1'(\pi_1, T)=\mu_1''\left(p, T, \frac{m_1''}{v''}, \frac{m_2''}{v''}\right)$$

$$\mu'(\pi_2, T)=\mu_2''\left(p, T, \frac{m_2''}{v''}, \frac{m_1''}{v''}\right)=\mu_2'''(p, T)$$

$$p=\pi_1+\pi_2=p\left(T, \frac{m_1''}{v''}, \frac{m_2''}{v''}\right).$$

Für die Richtungstangente der Kurve ergiebt sich der Wert:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)'''\left\{\frac{v'}{m_2'}-\frac{v_2'''}{m_2'''}-\frac{m_1'}{m_2'}\frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{v''}{m_2''}-\frac{v_2'''}{m_2'''}\right)\right\}=$$

$$\frac{\eta'}{m_2'}-\frac{\eta_2'''}{m_2'''}-\frac{m_1'}{m_2'}\cdot\frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{\eta''}{m_2''}-\frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right).$$

Setzen wir $\eta'=\eta_1'+\eta_2'$, $\eta''=\eta_1''+\eta_2''$ so ergiebt sich:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)'''\left\{\frac{v'}{m_2'}-\frac{v_2'''}{m_2'''}-\frac{m_1'}{m_2'}\cdot\frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{v''}{m_2''}-\frac{v_2'''}{m_2'''}\right)\right\}$$

$$=\frac{\eta_2'}{m_2'}-\frac{\eta_2'''}{m_2'''}+\frac{m_1'}{m_2'}\left(\frac{\eta_1'}{m_1'}-\frac{\eta_1''}{m_1''}\right)-\frac{m_1'}{m_2'}\frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{\eta_2''}{m_2''}-\frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right).$$

Multiplizieren wir mit der absoluten Temperatur, so ist $\left(\frac{\eta_2'}{m_2'}-\frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right)T$ die Wärmemenge, welche zur Verdampfung von 1 Gramm der Phase s_2 erforderlich ist; damit der Dampf die den vorhandenen Verhältnissen der Temperatur und des Druckes entsprechende Mischung behalte, ist gleichzeitig notwendig, dass aus der Phase l von der ersten Komponente

die Menge $\frac{m_1'}{m_2'}$ verdampfe, wozu die Wärmemenge $\frac{m_1'}{m_2'}\left(\frac{\eta_1'}{m_1'} - \frac{\eta_1''}{m_1''}\right) T$ erforderlich ist. Wenn aber aus der Flüssigkeit die Menge $\frac{m_1'}{m_2'}$ von der ersten Komponente ausscheidet, so muss gleichzeitig von der zweiten die Menge $\frac{m_1'}{m_2'} \cdot \frac{m_2''}{m_1''}$ in fester Form ausscheiden, damit die Konzentration der flüssigen Phase dieselbe bleibe. Die hierbei frei werdende Wärme ist

$$\frac{m_1'}{m_2'} \cdot \frac{m_2'}{m_1''}\left(\frac{\eta_2''}{m_2''} - \frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right) T.$$

Es ergiebt sich hieraus, dass die auf der rechten Seite unserer Gleichung stehende Summe nichts anderes ist, als die Wärmemenge, welche konsumiert wird, so oft 1 Gramm der zweiten Komponente aus dem festen Zustande in die gasförmige Phase übergeht, dieselbe noch dividiert durch die absolute Temperatur.

Dieselbe Interpretation der Gibbsschen Gleichung wie in den beiden vorstehenden Sätzen hat in einem ähnlichen Falle Herr van der Waals gegeben. Vergl. Roozeboom Studien über chemisches Gleichgewicht. Diese Zeitschr. **2**, 442.

Die für $\left(\frac{dp}{dT}\right)'''$ aufgestellte Gleichung kann auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)''' \left\{\frac{v'}{m_1'} - \frac{m_2'}{m_1'}\frac{v_2'''}{m_2'''} - \frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{v''}{m_2''} - \frac{v_2'''}{m_2'''}\right)\right\} =$$

$$\frac{\eta_1'}{m_1'} - \frac{\eta_1''}{m_1''} + \frac{m_2'}{m_1'}\left(\frac{\eta_2'}{m_2'} - \frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right) - \frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{\eta_2''}{m_2''} - \frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right).$$

Der auf der rechten Seite der Gleichung stehende Ausdruck ist dann gleich der Wärme, welche konsumiert wird, sobald 1 Gramm der ersten Komponente aus der Phase l übergeht in die Phase g, dieselbe noch dividiert durch die absolute Temperatur.

Ganz ebenso gestalten sich natürlich die Beziehungen für die vierte Grenzkurve, AB, auf welcher die Phasen g, l, s_1 koëxistieren. Für die Richtungstangente derselben ergiebt sich die Gleichung:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{IV} \left\{\frac{v'}{m_1'} - \frac{v_1''''}{m_1''''} - \frac{m_2'}{m_1'}\frac{m_1''}{m_2''}\left(\frac{v''}{m_1''} - \frac{v_1'''}{m_1'''}\right)\right\} =$$

$$\frac{\eta_1'}{m_1'} - \frac{\eta_1''''}{m_1''''} + \frac{m_2'}{m_1'}\left(\frac{\eta_2'}{m_2'} - \frac{\eta_2''}{m_2''}\right) - \frac{m_2'}{m_1'}\frac{m_1''}{m_2''}\left(\frac{\eta_1''}{m_1''} - \frac{\eta_1'''}{m_1'''}\right).$$

Die mit T multiplizierte rechte Seite giebt die Wärme, welche für jedes Gramm der ersten Komponente konsumiert wird, welches von der Phase s_1 übergeht in die Phase g.

Die zweite Form dieser Gleichung wird:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{IV}\left\{\frac{v'}{m_2'}-\frac{m_1'}{m_2'}\frac{v_1'''}{m_1'''}-\frac{m_1''}{m_2''}\left(\frac{v''}{m_1''}-\frac{v_1'''}{m_1'''}\right)\right\}=$$

$$\frac{\eta_2'}{m_2'}-\frac{\eta_2''}{m_2''}+\frac{m_1'}{m_2'}\left(\frac{\eta_1'}{m_1'}-\frac{\eta_1'''}{m_1'''}\right)-\frac{m_1''}{m_2''}\left(\frac{\eta_1''}{m_1''}-\frac{\eta_1'''}{m_1'''}\right).$$

Zwischen den Richtungstangenten der 4 von A auslaufenden Grenzkurven finden die Beziehungen statt

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)'''\left\{\frac{v'}{m_1'}-\frac{m_2'}{m_1'}\frac{v_2'''}{m_2'''}-\frac{m_2''}{m_1''}\left(\frac{v''}{m_2''}-\frac{v_2'''}{m_2'''}\right)\right\}=$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)''\left\{\frac{v'}{m_1'}-\frac{v_1'''}{m_1'''}-\frac{m_2'}{m_1'}\frac{v_2'''}{m_2'''}\right\}-\left(\frac{dp}{dt}\right)'\left\{\frac{v''}{m_1''}-\frac{v_1'''}{m_1'''}-\frac{m_2''}{m_1''}\frac{v_2'''}{m_2'''}\right\}$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)^{IV}\left\{\frac{v'}{m_2'}-\frac{m_1'}{m_2'}\frac{v_1'''}{m_1'''}-\frac{m_1''}{m_2''}\left(\frac{v''}{m_1''}-\frac{v_1'''}{m_1'''}\right)\right\}=$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)''\left\{\frac{v'}{m_2'}-\frac{v_2'''}{m_2'''}-\frac{m_1'}{m_2'}\frac{v_1'''}{m_1'''}\right\}-\left(\frac{dp}{dt}\right)'\left\{\frac{v''}{m_2''}-\frac{v_2'''}{m_2'''}-\frac{m_1''}{m_2''}\cdot\frac{v_1'''}{m_1'''}\right\}.$$

Näherungsweise

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)'''=\left(\frac{dp}{dt}\right)''-\frac{m_1'}{v'}\left\{\frac{v''}{m_1''}-\frac{v_1'''}{m_1'''}-\frac{m_2''}{m_1''}\frac{v_2'''}{m_2'''}\right\}\left(\frac{dp}{dt}\right)'$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)^{IV}=\left(\frac{dp}{dt}\right)''-\frac{m_2'}{v'}\left\{\frac{v''}{m_2''}-\frac{v_2'''}{m_2'''}-\frac{m_1''}{m_2''}\frac{v_1'''}{m_1'''}\right\}\left(\frac{dp}{dt}\right)'$$

und:
$$\left(\frac{dp}{dt}\right)''-\left(\frac{dp}{dt}\right)'''=\frac{m_1'}{m_2'}\frac{m_2''}{m_1''}\left\{\left(\frac{dp}{dt}\right)''-\left(\frac{dp}{dt}\right)^{IV}\right\}.$$

Mit Benützung der früher für $\left(\frac{dp}{dt}\right)'$ gegebenen Gleichung ergeben sich noch die Formeln:

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)'''=\left(\frac{dp}{dt}\right)''-\frac{m_1'}{v'}\left\{\frac{\eta''}{m_1''}-\frac{\eta_1'''}{m_1'''}-\frac{m_2''}{m_1''}\frac{\eta_2'''}{m_2'''}\right\}$$

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)^{IV}=\left(\frac{dp}{dt}\right)''-\frac{m_2'}{v'}\left\{\frac{\eta''}{m_2''}-\frac{\eta_2'''}{m_2'''}-\frac{m_1''}{m_2''}\cdot\frac{\eta_1'''}{m_1'''}\right\}.$$

In dem Quadrupelpunkte A fallen hiernach die Grenzkurven (gls_1) und (gls_2) gegen die Axe des Druckes steiler ab als die Grenze (gs_1s_2).

Die vorhergehenden Formeln zeigen die bemerkenswerte Eigenschaft, dass die eine nur die Richtungstangente $\left(\frac{dp}{dT}\right)'''$, die andere nur $\left(\frac{dp}{dT}\right)^{IV}$ enthält. Die allgemeinen Formeln, welche ich in einer vorhergehenden Mitteilung[1]) aufgestellt habe, lassen erkennen, dass ein solches Verhalten immer eintrifft, wenn eine Phase des Systems nur die eine oder die andere Komponente enthält. Es hängt damit aber weiter zusammen, dass bei einem empirisch gegebenen System immer nur die eine der beiden Kurven von reeller Bedeutung ist. Es ergiebt sich dies aus der folgenden Überlegung. Wir bezeichnen diejenige Komponente, deren feste Phase seitlich von dem Punkte A die Grenze AF überschreitet, mit 1. Es ist dann wenigstens für den ersten Teil der von A auslaufenden Kurve AF $\frac{M_1}{M_2} > \alpha$; in dem oberhalb desselben liegenden Gebiete koëxistieren die Phasen l und s_1. Gegen die Axe der Temperaturen hin muss dieses Gebiet begrenzt sein von der Grenzkurve $AB = (gls_1)$. Nun kann die Phase l die Grenze nicht überschreiten; denn in diesem Fall müsste nach unten hin in dem Dampfgebiet eine Grenze auftreten, längs welcher entweder die Phasen g, l, s_1 oder die Phasen g, l, s_2 koëxistieren; beides ist nicht möglich wegen der Neigungsverhältnisse der Kurven (gs_1s_2), (gls_1) und (gls_2). Wenn wir also von einem Punkt der Grenze AB ausgehend den Zustand des Systems durch allmähliche Vergrösserung des Volumens verändern, so muss zuerst die Phase l verschwinden, während die Phase s_1 die Grenze überschreitet. Daraus ergiebt sich, dass unter allen Umständen die Bedingung erfüllt ist

$$\alpha > \frac{m_1'}{m_2'}.$$

Würde nämlich umgekehrt α kleiner als m_1'/m_2' sein, so würde man das Verhältnis der gesamten Mengen der beiden Komponenten so wählen können, dass $\alpha < \frac{M_1}{M_2} < \frac{m_1'}{m_2'}$; dann würde zuerst die feste Phase s_1 verschwinden und die Phase l die Grenze überschreiten. Die Verhältnisse der drei gleichzeitig aus den Phasen l und s_1 verdampfenden Mengen der zweiten und ersten Komponente sind gegeben durch $\frac{m_2'}{m_1'} : \alpha\frac{m_2'}{m_1'} : 1 - \alpha\frac{m_2'}{m_1'}$. Ist $\alpha > \frac{m_1'}{m_2'}$, so ist die letzte Differenz negativ, d. h. es tritt keine Verdampfung, sondern umgekehrt eine Kondensation der Phase s_1 ein, wenn

1) Gött. Nachrichten. 1890. S. 223. Diese Zeitschr. 6, 275.

wir durch Volumvergrösserung eine Verdampfung der flüssigen Phase herbeiführen.

Aus dem vorhergehenden ergiebt sich nun, dass auf der Grenze AB nur die Phasen l und g zum Verschwinden gebracht werden können; es folgt daraus weiter, dass in dem Quadrupelpunkt A nur die Phasen s_2 und l gleichzeitig verschwinden können; dann kann aber auch auf der unteren Grenze AS nur s_2 und nicht s_1 zum Verschwinden gebracht werden. Wir sind somit zu dem Resultate gelangt:

Wenn in dem von den Kurven $AF = (ls_1s_2)$ und $AB = (gls_1)$ zunächst dem vierfachen Punkte begrenzten Winkelraum Gleichgewicht besteht zwischen den Phasen l und s_1, so tritt die letztere Phase in den von Dampf erfüllten Raum über und wir haben in diesem zunächst der Grenze Gleichgewicht zwischen den Phasen g und s_1. Es folgt hieraus weiter die Existenz einer Grenze zweiter Ordnung, jenseits welcher nur noch die gasförmige Phase existiert. Die Gleichung dieser Grenze ist ebenso wie bei dem früheren Problem $p_1 = \pi_1 \left(1 + \frac{M_2 R_2}{M_1 R_1}\right)$. Da nach unserer Voraussetzung $\frac{M_1}{M_2} > \alpha$ und $\alpha > \frac{\pi_1 R_2}{\pi_2 R_1}$, so ist auch $\frac{M_1 R_1}{M_2 R_2} > \frac{\pi_1}{\pi_2}$; die durch die vorhergehende Gleichung bestimmte Kurve liegt somit ganz in der zwischen den Grenzen SA, AB und der Temperaturaxe eingeschlossenen Fläche.

Die Grenze AB wird die Kurve durchschneiden, durch welche das Gebiet der Phasen s_1, l geschieden wird von demjenigen, in welchem nur noch die flüssige Phase existiert. Der Schnittpunkt sei B, die von demselben ausgehende Grenze zweiter Ordnung BE. Wenn wir von einem beliebigen Punkt dieser Grenze ausgehen, und die Temperatur erhöhen, so wird in jedem Punkt das Volumen der Phase l bestimmt sein durch eine Funktion des Drucks der Temperatur und der in der Phase vorhandenen Mengen der Komponenten M_1 und M_2. Bei allmählich steigender Temperatur werden wir aber notwendig einen Punkt erreichen, in welchem die flüssige Phase verdampft. In diesem Punkt sind die Bedingungen erfüllt:

$$\mu_1'(\pi_1, T) = \mu_1''\left(p, T, \frac{M_1}{v''}, \frac{M_2}{v''}\right)$$

$$\mu_2'(\pi_2, T) = \mu_2''\left(p, T, \frac{M_2}{v''}, \frac{M_1}{v''}\right)$$

$$p = \pi_1 + \pi_2 = p\left(T, \frac{M_1}{v''}, \frac{M_2}{v''}\right).$$

Eliminiert man aus denselben die Grössen π_1, π_2, v'', so bleibt eine Gleichung zwischen p und T. Diese bestimmt eine neue Grenze zweiter Ordnung $B'D$, durch welche der Raum, in welchem allein die Phase l existiert, geschieden wird von demjenigen, in welchem l und g koëxistieren. Das Verhalten des aus der flüssigen Phase längs der Kurve $B'D$ gebildeten Dampfes ist im allgemeinen folgendes. Bei steigender Temperatur entwickeln sich Dämpfe der beiden Komponenten; da aber nach dem Vorhergehenden wenigstens zunächst die Grenze AB $\frac{M_1}{M_2} > \frac{\pi_1 R_2}{\pi_2 R_1}$, so wird schliesslich noch ein Teil der Komponente 1 in flüssigem Zustande übrig bleiben. Oberhalb der Kurve $B'D$ wird sich eine Grenze hinziehen, welche das Gebiet der koëxistierenden Phasen (lg) scheidet von dem Gebiete der Phasen $(l_1 g)$. Gegen den allein von der gasförmigen Phase eingenommenen Raum wird das betreffende Gebiet abgegrenzt durch die schon früher betrachtete Kurve $p_1 = \pi_1 \left(1 + \frac{M_2 R_2}{M_1 R_1}\right)$. Bezeichnen wir durch C den Punkt, in welchem die neue Grenze (gl_1) (gl) die Linie AB durchschneidet, so zieht sich durch diesen bis zu der Kurve p eine Grenzlinie CH hin, oberhalb welcher g und l_1, unterhalb welcher g und s_1 koëxistieren und welches nichts anderes ist als ein Stück der gewöhnlichen Schmelzkurve der Komponente 1. Es ist denkbar, dass die Kurve p die Grenze $(gl_1 l)$ in einem Punkte J trifft. In diesem müsste dann die flüssige Phase l ohne Rest in Dampfform sich verwandeln. Für höheren Druck müsste dann umgekehrt die Komponente 2 bei der Verdampfung im Rest bleiben; es würde also von J an das Gebiet des von Dampf allein erfüllten Raumes begrenzt sein durch die Kurve $p_2 = \pi_2 \left(1 + \frac{M_1 R_1}{M_2 R_2}\right)$; $\frac{M_1 R_1}{M_1 R_2} < \pi_1 / \pi_2$ in dem Schnittpunkt der beiden Kurven müsste die Bedingung erfüllt sein $\frac{M_1 R_1}{M_2 R_2} = \frac{\pi_1}{\pi_2}$.

Über stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels.

Von

Eduard Riecke.

(Mit 1 Figur im Text.)

Wenn eine Molekel einer chemischen Verbindung aus mehreren Teilmolekeln besteht, so ist der Fall denkbar, dass die Dissociation stufenweise sich vollzieht; beispielsweise kann eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch das Symbol $(a\ b\ c\ d)$ angegeben wird, sich zunächst in die Molekeln $(a\ b\ c)$ und d spalten und weiterhin kann die Molekel $(a\ b\ c)$ sich in die Molekeln a, b, c dissociieren. Beispiele derartiger Erscheinungen bieten die mehrbasischen Säuren in wässriger Lösung und nach den Dampfdichtebestimmungen von Biltz[1]) wahrscheinlich auch der Schwefel.

Die Dissociationstheorie bietet die Mittel, die Gesetze derartiger Erscheinungen in grosser Allgemeinheit zu entwickeln; wir beschränken uns im folgenden auf den im vorhergehenden schon als Beispiel angeführten Fall, welcher zu einer Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung vorzugsweise Veranlassung bieten dürfte.

I. Gesetz der stufenweisen Dissociation.

Wir bezeichnen die unzersetzte Substanz durch $\mathfrak{S}$, ihr Molekulargewicht durch σ; die Teilmolekeln durch $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$ und $\mathfrak{E}_4$, ihre Molekulargewichte durch a_1, a_2, a_3 und a_4. Die chemische Zusammensetzung von $\mathfrak{S}$ wird dann gegeben durch die Formel

$$\sigma\,\mathfrak{S} = a_1\,\mathfrak{E}_1 + a_2\,\mathfrak{E}_2 + a_3\,\mathfrak{E}_3 + a_4\,\mathfrak{E}_4$$

Ebenso setzen wir:

$$\tau\,\mathfrak{T} = a_1\,\mathfrak{E}_1 + a_2\,\mathfrak{E}_2 + a_3\,\mathfrak{E}_3.$$

Die Dissociation erfolge so, dass zuerst die gasförmigen Molekeln von $\mathfrak{S}$ zerfallen in die Gasmolekeln $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{E}_4$ und hierauf die Molekeln $\mathfrak{T}$ in $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$. Die Potentiale von $\mathfrak{S}$ im gasförmigen, flüssigen und festen

[1]) Biltz, diese Zeitschr. 2. 1888.

Zustand seien μ, μ', μ''; die Potentiale der Gase $\mathfrak{T}$, $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_3$, $\mathfrak{E}_4$ seien μ_a, μ_1, μ_2, μ_3, μ_4, die Mengen der einzelnen Bestandteile m, m', m'', m_a, m_1, m_2, m_3, m_4. Dann sind die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\mu'' dm'' + \mu' dm' + \mu dm + \mu_a dm_a + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3 + \mu_4 dm_4 = 0$$

$$dm_1 + \frac{\alpha_1}{\sigma}(dm'' + dm' + dm) + \frac{\alpha_1}{\tau} dm_a = 0$$

$$dm_2 + \frac{\alpha_2}{\sigma}(dm'' + dm' + dm) + \frac{\alpha_2}{\tau} dm_a = 0$$

$$dm_3 + \frac{\alpha_3}{\sigma}(dm'' + dm' + dm) + \frac{\alpha_3}{\tau} dm_a = 0$$

$$dm_4 + \frac{\alpha_4}{\sigma}(dm'' + dm' + dm) = 0$$

Die Potentiale der verschiedenen Komponenten müssen somit den Bedingungen genügen:

$$\mu = \mu' = \mu'' \qquad 1)$$

$$\tau \mu_a + \alpha_4 \mu_4 = \sigma \mu \qquad 2)$$

$$\alpha_1 \mu_1 + \alpha_2 \mu_2 + \alpha_3 \mu_3 = \tau \mu_a.$$

Die erste Gleichung ist der Ausdruck des allgemeinen Satzes, dass das Potential einer chemischen Komponente in allen Phasen eines Systems denselben Wert haben muss, wenn Gleichgewicht vorhanden ist. Der partielle Sättigungsdruck von $\mathfrak{S}$ hängt hiernach von der Temperatur nahezu in derselben Weise ab, wie wenn die gasförmigen Molekeln von $\mathfrak{S}$ der Dissociation nicht unterworfen sein würden.

Für den Gaszustand sind Potential und Entropie durch die Formeln gegeben

$$\mu = E + T\{R \log d - \mathfrak{A} c \log T + \mathfrak{A} c_p - H\}$$

$$\eta/m = H + \mathfrak{A} c_v \log T - R \log d$$

wo E und H gewisse durch den Normalzustand bestimmte Konstanten, d die Dichte, c_v, c_p, die spezifischen Wärmen und T die absolute Temperatur bezeichnen. $\mathfrak{A}$ ist das mechanische Äquivalent der Wärme, R die Konstante des Boyle-GayLussacschen Gesetzes. Mit Benützung dieser Werte geben die Gleichungen 2)

$$\tau E_a + \alpha_4 E_4 - \sigma E + \mathfrak{A} T\{\tau c_{pa} + \alpha_4 c_{p4} - \sigma c_p\}$$
$$= T\{\tau \eta_a/m_a + \alpha_4 \eta_4/m_4 - \sigma \eta/m\} = Q$$

und

$$\alpha_1 E_1 + \alpha_2 E_2 + \alpha_3 E_3 - \tau E_a + \mathfrak{A} T\{\alpha_1 c_{p1} + \alpha_2 c_{p2} + \alpha_3 c_{p3} - \tau c_{pa}\}$$
$$= T\{\alpha_1 \eta_3/m_1 + \alpha_2 \eta_2/m_2 + \alpha_3 \eta_3/m_3 - \tau \eta_a/m_a\} = Q_a.$$

Q und Q_a sind nichts anderes als die Umwandlungswärmen, welche den Übergängen

$$\sigma\,\mathfrak{S} \rightarrow \tau\,\mathfrak{T} + \alpha_4\,\mathfrak{E}_4 \quad \text{und}$$
$$\tau\,\mathfrak{T} \rightarrow \alpha_1\,\mathfrak{E}_1 + \alpha_2\,\mathfrak{E}_2 + \alpha_3\,\mathfrak{E}_3$$

entsprechen, bezogen auf eine Grammmolekel der Substanzen $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{T}$.

Mit Benützung dieser Werte von Q und Q_a und mit Rücksicht auf die Beziehung $R_1\alpha_1 = R_2\alpha_2 = R_3\alpha_3 = R_4\alpha_4 = R_a\tau = R\sigma$ lassen sich die Gleichungen 2) auf die Form bringen:

$$\frac{d_a d_4}{d} = \Theta$$
$$\frac{d_1 d_2 d_3}{d_a} = \Theta_a \qquad 3)$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\Theta = e^{\frac{\tau H_a + \alpha_4 H_4 - \sigma H}{e} - Q/T} T^{\frac{1}{2}(\tau c_{va} + \alpha_4 c_{v4} - \sigma c_v)}$$
$$\Theta' = e^{\frac{\alpha_1 H_1 + \alpha_2 H_2 + \alpha_3 H_3 - \tau H_a}{e} - Q_a/T} T^{\frac{1}{2}(\alpha_1 c_{v1} + \alpha_2 c_{v2} + \alpha_3 c_{v3} - \tau c_{va})}.$$

Zur Bestimmung der 6 in den Gleichungen 3) auftretenden Dichten hat man zunächst noch die Bedingung, dass die Summe der Partialdrucke der einzelnen gasförmigen Bestandteile gleich ist dem Gesamtdruck. Verstehen wir, ebenso wie oben, unter R_1, R_2, R_3, R_4, R_a und R die Konstanten des Boyle-GayLussac'schen Gesetzes für die einzelnen Komponenten, so folgt hieraus die Gleichung:

$$R_1 d_1 + R_2 d_2 + R_3 d_3 + R_4 d_4 + R_a d_a + R d = p/T. \qquad 4)$$

Dazu kommen endlich noch die Gleichungen

$$\frac{d_1}{\alpha_1} = \frac{d_2}{\alpha_2} = \frac{d_3}{\alpha_3} \quad \text{und}$$
$$\frac{d_4}{\alpha_4} = \frac{d_1}{\alpha_1} + \frac{d'}{\tau} \qquad 5)$$

durch welche den Verhältnissen der chemischen Zusammensetzung Rechnung getragen wird. Die 6 Gleichungen 3), 4) und 5) bestimmen vollständig die Dichten der einzelnen gasförmigen Bestandteile. Will man ausserdem die Dampfdichte Δ des in Dissociation begriffenen Gases einführen, so hat man die Gleichung hinzuzufügen

$$d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_a + d = \Delta \frac{p}{PT} \qquad 6)$$

Hier bezeichnet Δ die Dampfdichte bezogen auf Luft, P die Konstante des Gasgesetzes für Luft.

II. Die Dampfdichte des Schwefels.

Die vorhergehenden allgemeinen Gleichungen mögen nun in Anwendung gebracht werden auf die Dissociation des Schwefels. Die

Untersuchungen von Beckmann[1]) und Schall[2]) haben gezeigt, dass Schwefelmolekeln von der Formel S_8 existieren. Die Untersuchungen von Biltz machen es wahrscheinlich, dass bei der Verdampfung des Schwefels unter dem Drucke einer Atmosphäre zunächst Molekeln S_8 sich entwickeln, dass diese sich spalten in S_6 und S_2 und dass im weiteren Verlaufe der Dissociation auch die Molekeln S_6 sich auflösen in je drei Molekeln S_2. Dieser Annahme entsprechend haben wir in den allgemeinen Gleichungen zu setzen

$$a_1 = a_2 = a_3 = a_4,\ \tau = 3\,a_1,\ \sigma = 4\,a_1$$
$$d_1 = d_2 = d_3.$$

Wir erhalten dann zur Berechnung der unbekannten Dichten d, d_a, d_1 und d_4 die Gleichungen

$$d_a d_4 = \Theta d$$
$$d_1^3 = \Theta_a d_a$$
$$3\,d_1 + d_4 + \tfrac{1}{3} d_a + \tfrac{1}{4} d = p/R_1 T$$
$$d_4 = d_1 + \tfrac{1}{3} d_a. \qquad 7)$$

Eliminieren wir aus diesen Gleichungen d und d_4, so ergiebt sich:

$$d_a(d_a + 3\,d_1) = 4\,\Theta\left(\frac{3\,p}{R_1 T} - 2\,d_a - 12\,d_1\right)$$
$$d = \frac{4p}{R_1 T} - 16\,d_1 - \tfrac{8}{3} d_a \qquad 8)$$

und durch Elimination von d_1

$$d_a^2 + 3\,d_a \sqrt[3]{\Theta_a d_a} + 8\,\Theta d_a + 18\,\Theta \sqrt[3]{\Theta_a d_a} = 12\,\Theta \frac{p}{R_1 T} \qquad 9)$$

Nun ist für $T = 0$ auch Θ und Θ_a gleich Null. Somit ergiebt sich aus den Gleichungen 9), 8) und 7) für $T = 0$

$$d_a = d_1 = d_4 = 0 \text{ und}$$
$$d = \frac{4p}{R_1 T}.$$

Die Dampfdichte des gasförmigen Schwefels bezogen auf Luft hat demnach für $T = 0$ den Wert:

$$D_0 = \frac{4P}{R_1}.$$

Für $T = \infty$ ist $\Theta = \Theta_a = \infty$. Somit ergiebt sich aus den Gleichungen 8) und 9)

1) Beckmann, diese Zeitschr. 5. 1890.
2) Schall, Ber. d. d. chem. Gesell. Jahrg. 23.

$$d_a = 0,\ d_1 = \tfrac{1}{4}\frac{p}{R_1 T} \text{ und } d = 0,$$

ferner vermöge der letzten der Gleichungen 7)

$$d_4 = \tfrac{1}{4}\frac{p}{R_1 T}.$$

Die gesamte Dichte des gasförmigen Schwefels wird für $T = \infty$

$$3 d_1 + d_4 = \frac{p}{R_1 T} \text{ und die Dampfdichte}$$

$$D_\infty = \frac{P}{R_1}.$$

Wir denken uns aus den Gleichungen 9) und 7) die Dichten d_a und d_1 berechnet; wir lassen den Gesamtdruck p, unter welchem sich der gasförmige Schwefel befindet, unverändert und lassen die Temperatur wachsen von $T = 0$ bis $T = \infty$. Die für eine beliebige Temperatur sich ergebenden Werte von d_a und d dividieren wir durch die den gegebenen Werten von T und p entsprechende Dichte der Luft und bezeichnen diese Quotienten durch D_a und D_1. Bei konstantem p wird dann D_a eine Funktion der Temperatur sein, welche für $T = 0$ ebenfalls Null ist, welche mit wachsender Temperatur bis zu einem gewissen Maximum ansteigt und für $T = \infty$ wieder zu Null wird. Gleichzeitig ist D_1 für $T = 0$ gleich Null und nähert sich bei wachsender Temperatur dem Grenzwerte $D_1 = \tfrac{1}{4}\frac{P}{R_1}$.

Setzen wir weiter $d_4 \frac{PT}{p} = D_4, d\frac{PT}{p} = D$, so ergiebt sich

$$3 D_1 + D_4 + D_a + D = \Delta$$

wo Δ die Dampfdichte des gasförmigen Schwefels.

Die Grössen D_4 und D werden durch die Gleichungen

$$D_4 = D_1 + \tfrac{1}{3} D_a$$

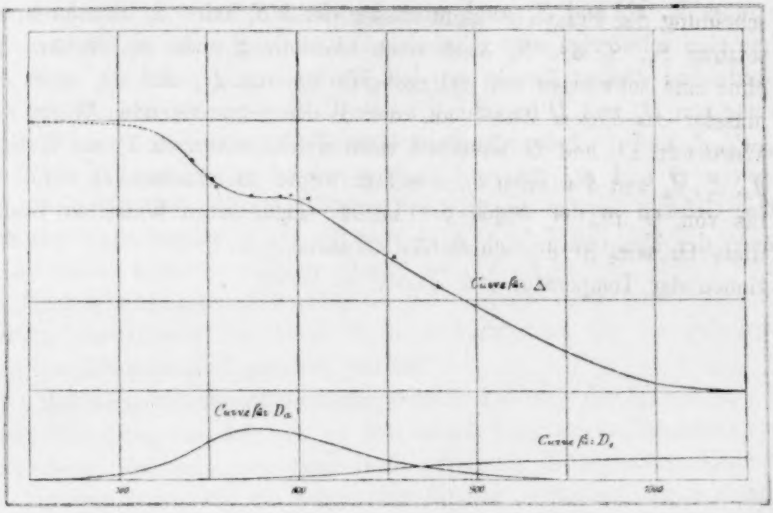
$$D = \frac{4P}{R_1} - 16 D_1 - \tfrac{8}{3} D_a$$

bestimmt; mit Benützung derselben ergiebt sich

$$\Delta = \frac{4P}{R_1} - 12 D_1 - \tfrac{4}{3} D_a.$$

Sind D_1 und D_a bei einem konstanten Drucke als Funktionen der Temperatur gegeben, so ergiebt sich mit Hilfe dieser Gleichung die Dampfdichte des in der von uns angenommenen Weise sich dissociierenden Schwefels.

Da eine allgemeine Auflösung der Gleichung 9) nicht möglich ist, so wurden die für die Dissociation des Schwefels entwickelten Formeln dadurch geprüft, dass Kurven für die Grössen D_a und D_1 in einer den allgemeinen Bedingungen entsprechenden Weise gezogen und mit Hilfe derselben die Kurve für die Dampfdichte Δ konstruiert wurde.



Dass es auf diesem Wege in der That möglich ist, eine mit den Beobachtungen übereinstimmende Kurve zu erhalten, ergiebt sich aus der Betrachtung der Figur, in welcher die von Biltz bestimmten Werte der Dampfdichte mit Kreuzen bezeichnet sind. Die numerische Vergleichung der beobachteten und berechneten Werte der Dampfdichte ergiebt sich aus der folgenden Tabelle.

T	$D_a \frac{R_1}{P}$	$D_1 \frac{R_1}{P}$	$\Delta \frac{R_1}{P}$ ber.	$\Delta \frac{R_1}{P}$ beob.
741	0·31	0	3·59	3·58
753	0·47	0	3·37	3·36
755	0·50	0	3·33	3·29
775	0·58	0·005	3·17	3·17
791	0·55	0·010	3·15	3·17
797	0·52	0·015	3·13	3·19
807	0·48	0·025	3·06	3·15
854	0·20	0·110	2·41	2·49
879	0·11	0·14	2·17	2·14

Die der Zusammensetzung S_8 entsprechende Dampfdichte $\frac{4P}{R_1}$ wird von dem Schwefel bei dem Drucke einer Atmosphäre nicht erreicht, da schon vorher die Kondensation zu flüssigem Schwefel eintritt.

Eine genauere Prüfung der entwickelten Formeln sowie eine Entscheidung der Frage, ob nicht ausser den Molekeln von der Zusammensetzung S_8, S_6 und S_2 auch noch Molekeln S_4 oder S_3 existieren, ist ohne eine schwierige und zeitraubende Rechnung nicht ausführbar. Es müssten zu diesem Zweck aus den Werten von D_a und D_1 noch die Werte von D_4 und D berechnet werden; die entsprechenden Werte von d_a, d_1, d_4 und d würden dann mit Hilfe der Gleichungen 7) zur Kenntnis von Θ und Θ_a führen. Endlich würde zu untersuchen sein, ob diese Grössen in der durch die Theorie geforderten Weise als Funktionen der Temperatur sich darstellen lassen.

Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode.

Von

Ernst Beckmann.

(Mit 6 Holzschnitten.)

Nachdem ich bereits früher eine ausführliche Beschreibung der Siedemethode gegeben[1]) und dieselbe inzwischen wiederholt zur Lösung schwebender wissenschaftlicher Fragen mit Erfolg benutzt habe[2]), sollen im Nachstehenden dem Chemiker die notwendigen Grundlagen zur praktischen Anwendung der Methode im Laboratorium für die gebräuchlichsten Lösungsmittel gegeben werden.

Bei allen untersuchten Lösungsmitteln hat sich die früher (a. a. O.) ausgesprochene, von Arrhenius theoretisch begründete Behauptung als zutreffend erwiesen, dass man die molekularen Siedepunktserhöhungen in analoger Weise wie die Konstanten für die Gefriermethode berechnen kann, wenn in der van't Hoffschen Formel $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ für T die absolute Siedetemperatur, für W die latente Verdampfungswärme eingeführt werden. Damit ist die Gleichartigkeit der thermodynamisch abgeleiteten Konstanten für die Gefrier- bezw. Siedemethode auch experimentell bestätigt. Man wird hiernach voraussehen, dass derselbe Körper in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Molekulargewichte liefern kann, dass diese aber bei den gefrierbaren Lösungsmitteln dieselben sein werden, welche schon durch die Gefriermethode bekannt geworden sind. — Streng gilt dies allerdings nur, wenn man von dem Einfluss der Temperatursteigerung bis zum Siedepunkt absieht.

Um die Analogie der Resultate augenfällig zu machen, habe ich

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 532.

[2]) Nietzki, Dietze, Mäckler, Über Weselskys Resorcinfarbstoffe. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 3022. K. Auwers und V. Meyer, Über Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 301. V. Meyer, Über das Molekulargewicht der Desaurine, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1571. Beckmann, Über die Molekulargewichte des Jods, Phosphors und Schwefels in Lösungen, diese Zeitschr. 5, 76.

die in Benzol, Essigsäure und Wasser ausgeführten Versuche, welche den Betrachtungen über die Gefriermethode zu Grunde gelegt wurden, auch bei der Siedemethode denjenigen mit ähnlich wirkenden Lösungsmitteln vorangestellt. Vom praktischen Standpunkt würde dagegen denjenigen Substanzen der Vorrang gebühren, welche einen möglichst niedrigen aber über der Lufttemperatur gelegenen Siedepunkt und bei gleichem Volumen eine möglichst grosse Konstante besitzen.

Bei Besprechung der Versuchsergebnisse wird sich zu weiteren Erörterungen über die Methode Gelegenheit bieten.

Die am Kopf der folgenden Tabellen mitgeteilten molekularen Erhöhungen sind aus den beigefügten Daten nach der obigen Formel berechnet. In den ersten vier Kolumnen bis zum dickeren Mittelstrich ist das Versuchsmaterial enthalten.

Dann folgen nacheinander 5) die Gewichtsprozente auf hundert, 6) die auf Grund des normalen Molekulargewichts gefundene molekulare Erhöhung und 7) das sich aus der berechneten molekularen Erhöhung ergebende Molekulargewicht.

Der bequemen Übersicht halber sind dann noch 8) die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Molekulargewichten in Prozenten ausgedrückt.

Aus den letztgenannten drei Werten leitet man die am Schluss von Versuchsreihen mitgeteilten Zahlen für die grösste Verdünnung auf graphischem Wege ab, indem man in ein Koordinatensystem die Konzentrationen als Abscissen, hingegen die molekularen Erhöhungen bezw. die Molekulargewichte oder deren Abweichungen als Ordinaten einträgt und den regelmässig verlaufenden Teil der sich ergebenden Kurve bis zur Ordinatenaxe auszieht. Dass diesen Werten oft etwas Willkür anhaftet, ist natürlich, doch wird man meist über den wahrscheinlichsten Verlauf der Kurve nicht in Zweifel bleiben.

Von den noch mitgeteilten relativen Dichten wird erst weiter unten Gebrauch gemacht. Dieselben sind bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels bestimmt und auf siedendes Lösungsmittel gleich 1 bezogen.

I. Benzol und ähnlich wirkende Lösungsmittel.

Versuche mit Benzol.

Lösungsmittel: **Benzol.** Siedepunkt 80·3°.[1])

Molekulare Erhöhung für 100 g Benzol = 26·7°.

(Latente Verdampfungswärme = 93·4 Cal., Schiff 1886.)

---

[1]) Präparat von A. W. Kahlbaum in Berlin (Schmelzpunkt 5·5°) über Natrium destilliert.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Anthracen, $C_{14}H_{10} = 178$ (Siedepunkt über 360°).				
1.	56·74	1·5997	0·408	*2·82*	25·8	**185**	+ *3·9*
2.	42·02	0·5042	0·175	*1·20*	26·0	**182**	+ *2·2*
	„	1·0154	0·342	*2·42*	25·2	**188**	+ *5·6*
	„	2·0080	0·658	*4·78*	24·5	**193**	+ *8·4*
			Bei grösster Verdünnung		**26·2**	**181**	+ **1·7**
			Erhöhung der gesättigten Lösung 1·055°				
			Lösung von 5·33 auf 100: Relative Dichte = 1·0133				
			Naphtalin, $C_{10}H_{18} = 128$ (Siedepunkt 218°).				
3.	54·71	2·1510	0·730	*3·93*	23·8	**144**	+ *12·5*
4.	31·42	0·4916	0·296	*1·56*	24·3	**141**	+ *10·2*
	„	0·9835	0·588	*3·13*	24·0	**142**	+ *10·9*
	„	2·1551	1·268	*6·86*	23·7	**144**	+ *12·5*
			Bei grösster Verdünnung		**24·7**	**138**	+ **7·8**
			755 mm Druck konstant.				
			Benzil. $C_6H_5CO.COC_6H_5 = 210$ (Siedepunkt 347°).				
5.	59·50	2·3899	0·473	*4·02*	24·7	**227**	+ *8·1*
6.	36·74	0·5091	0·172	*1·39*	26·0	**216**	+ *2·9*
	„	1·0269	0·335	*2·80*	25·1	**223**	+ *6·2*
	„	2·0366	0·643	*5·54*	24·4	**230**	+ *9·5*
	„	3·4646	1·058	*9·43*	23·6	**238**	+ *13·3*
			Bei grösster Verdünnung		**26·0**	**216**	+ **2·9**
			Lösung von 9·74 auf 100: Relative Dichte = 1·0247				
7.	34·09	0·5030	0·180	*1·48*	25·5	**220**	+ *4·8*
	„	0·9504	0·327	*2·79*	24·6	**228**	+ *8·6*
	„	1·9510	0·647	*5·72*	23·8	**236**	+ *12·4*
	„	3·0285	0·977	*8·88*	23·1	**243**	+ *15·7*
			Bei grösster Verdünnung		**25·8**	**217**	+ **3·3**
			752—751·5 mm Druck.				
8.	38·29	0·5475	0·174	*1·43*	25·6	**219**	+ *4·3*
	„	1·0434	0·326	*2·72*	25·1	**223**	+ *6·2*
	„	2·1286	0·617	*5·56*	23·3	**240**	+ *14·3*
	„	3·6354	0·989	*9·50*	21·9	**256**	+ *21·9*
			Bei grösster Verdünnung		**26·4**	**212**	+ **1·0**
			Phenylbenzoat, $C_6H_5CO.OC_6H_5 = 198$ (Siedepunkt 314°).				
9.	33·38	0·5041	0·195	*1·51*	25·6	**207**	+ *4·5*
	„	1·0146	0·387	*3·04*	25·2	**210**	+ *6·1*
	„	2·0083	0·746	*6·02*	24·5	**215**	+ *8·6*
	„	3·0871	1·132	*9·25*	24·2	**218**	+ *10·1*
			Bei grösster Verdünnung		**26·1**	**203**	+ **2·5**
			751—751·5 mm Druck.				
			Äthylbenzoat, $C_6H_5CO.OC_2H_5 = 150$ (Siedepunkt 211°).				
10.	36·74	0·9083	0·403	*2·47*	24·5	**163**	+ *8·7*
	„	1·6316	0·728	*4·44*	24·6	**163**	+ *8·7*
	„	2·9833	1·290	*8·21*	23·9	**167**	+ *11·3*
	„	4·6026	1·970	*12·53*	23·6	**170**	+ *13·3*
	„	6·4793	2·732	*17·64*	23·2	**172**	+ *14·7*
			Bei grösster Verdünnung		**25·0**	**160**	+ **6·7**
			773·5 mm Druck konstant. Lösung von 20·69 auf 100. Relat. Dichte = 1·0304.				

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
Benzoësäure-Anhydrid, $C_6H_5CO.O.COC_6H_5 = 226$ (Siedepunkt 360°).							
11.	40·60	0·4938	0·139	*1·22*	25·8	**233**	+ *3·1*
	„	0·9920	0·275	*2·44*	25·4	**237**	+ *4·9*
	„	1·9936	0·517	*4·91*	23·8	**253**	+ *11·9*
	„	4·0314	0·957	*9·93*	21·8	**277**	+ *22·6*
		Bei grösster Verdünnung			**26·9**	**224**	— **0·9**
Lösung von 9·47 auf 100: Relative Dichte = 1·0264.							
Benzoesäure, $C_6H_5CO.OH = 122$ (Siedepunkt 249°).							
12.	33·75	0·9925	0·340	*2·94*	14·1	**231**	+ *89·3*
	„	2·1407	0·696	*6·34*	13·4	**243**	+ *99·2*
753·3 mm Druck.							
13.	54·40	1·5837	0·370	*2·91*	15·5	**210**	+ *72·1*
14.	78·51	2·6608	0·420	*3·39*	15·1	**216**	+ *77·0*
15.	31·74	0·5431	0·217	*1·71*	15·5	**210**	+ *72·1*
	„	1·1405	0·420	*3·59*	14·3	**228**	+ *86·9*
	„	2·1612	0·749	*6·81*	13·4	**243**	+ *99·2*
	„	3·4107	1·146	*10·75*	13·0	**250**	+ *104·9*
		Bei grösster Verdünnung			**18·6**	**175**	+ **43·4**
754·7 mm Druck konstant.							
Salicylsäure, $C_6H_4(OH)COOH = 138$.							
16.	53·65	1·1455	0·283	2·14	18·2	**202**	+ *46·4*
17.	38·69	0·2884	0·120	*0·75*	22·2	**165**	+ *19·6*
	„	0·7437	0·265	*1·92*	19·0	**193**	+ *39·9*
	„	1·2278	0·407	*3·17*	17·7	**208**	+ *50·7*
	„	2·1717	0·640	*5·61*	15·7	**234**	+ *69·6*
		Bei grösster Verdünnung			**26·5**	**139**	+ **0·7**
Erhöhung der gesättigten Lösung = 0·84°.							
Lösung von 5·87 auf 100: Relative Dichte = 1·0181.							
Salol (Phenylsalicylat), $C_6H_4(OH)CO.OC_6H_5 = 214$.							
18.	36·42	0·5090	0·155	*1·40*	23·7	**241**	+ *12·6*
	„	1·0567	0·321	*2·90*	23·7	**241**	+ *12·6*
	„	2·0126	0·590	*5·53*	22·8	**250**	+ *16·8*
	„	3·0331	0·870	*8·33*	22·4	**256**	+ *19·6*
	„	4·0454	1·155	*11·11*	22·2	**257**	+ *20·1*
		Bei grösster Verdünnung			**24·4**	**234**	+ **9·3**
Lösung von 16·80 auf 100: Relative Dichte = 1·0162.							
Borneol, $C_9H_{16}:CH.OH = 154$ (Siedepunkt 212).							
19.	38·94	0·5064	0·218	*1·30*	25·8	**159**	+ *3·2*
	„	1·0248	0·418	*2·63*	24·5	**168**	+ *9·1*
	„	2·0132	0·780	*5·17*	23·2	**177**	+ *14·9*
	„	3·5442	1·320	*9·10*	22·3	**184**	+ *19·5*
		Bei grösster Verdünnung			**27·2**	**151**	— **2·0**
Lösung von 9·04 auf 100: Relative Dichte = 1·0076.							

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
				CH_3			
				Acetophenonoxim, $C_6H_5 - CN.OH = 135$.			
20.	35·97	0·2844	0·140	*0·79*	23·9	**151**	+ *11·9*
	„	0·7693	0·341	*2·14*	21·5	**168**	+ *24·4*
	„	1·2572	0·522	*3·50*	20·2	**179**	+ *32·6*
	„	2·2571	0·846	*6·27*	18·2	**198**	+ *46·7*
	„	3·2782	1·160	*9·11*	17·2	**210**	+ *55·6*
			Bei grösster Verdünnung		**26·0**	**139**	+ **3·0**
	Lösung von 9·59 auf 100: Relative Dichte = 1·0190.						
				Acetanilid, $C_6H_5NH.COCH_3 = 135$ (Siedepunkt 295).			
21.	62·10	1·5226	0·405	*2·45*	22·3	**162**	+ *20·0*
22.	36·29	0·5254	0·241	*1·45*	22·5	**160**	+ *18·5*
	„	1·0057	0·415	*2·77*	20·2	**178**	+ *31·9*
	„	1·5138	0·553	*4·17*	17·9	**201**	+ *48·9*
	„	2·5013	0·742	*6·89*	14·5	**248**	+ *83·7*
	„	3·5113	0·882	*9·68*	12·3	**293**	+ *117·0*
			Bei grösster Verdünnung		**25·0**	**144**	+ **6·7**
	773·5 mm Druck konstant. — Lösung von 10·27 auf 100: Relative Dichte = 1·0238.						

Um sich über die Anwendbarkeit und Sicherheit der Methode zu unterrichten, genügt ein Blick auf die Versuche 1—11, welche mit Kohlenwasserstoff, Karbonylverbindung, Ester, Säureanhydrid, also Verbindungen angeführt sind, die sich bei der Gefriermethode normal verhalten.

Bei Anthracen, Benzil, Phenylbenzoat, Benzoësäure-Anhydrid erreichten die Abweichungen für grösste Verdünnung nur 3·3 Prozent. Grössere Differenzen finden sich allein bei Naphtalin (+ 7·8 Prozent) und Äthylbenzoat (+ 6·7 Prozent), sind hier aber völlig erklärlich durch die relative Flüchtigkeit der gelösten Substanzen. Ja, es verdient hervorgehoben zu werden, dass bei 80° das Molekulargewicht so leicht verdunstender Körper noch unzweifelhaft festgestellt werden kann.

Da der Dampfdruck des gelösten Körpers mit dem Dampfdruck des Lösungsmittels zusammen beim Sieden den Atmosphärendruck ausmacht, so muss die Dampfdruckverminderung, welche der Fremdkörper veranlasst, durch eine geringere Temperaturerhöhung ausgeglichen werden, wenn dieser durch eigene Tension sich am Ausgleich beteiligt. Eine zu geringe Erhöhung und ein zu hohes Molekulargewicht werden die Folge sein.

Durch die obigen Versuche mit Naphtalin und Äthylbenzoat, welche

137·7° bezw. 130·7° höher als das Lösungsmittel sieden, dürfte so ziemlich die Grenze bezeichnet sein, bis zu welcher die relative Flüchtigkeit des gelösten Körpers in der Praxis vernachlässigt werden darf.[1])

Bekanntlich ist die Höhe des Siedepunktes für die Flüchtigkeit einer Substanz bei niederer Temperatur nicht immer massgebend; so hat Borneol abweichend von Naphtalin und Äthylbenzoat, mit denen es fast den gleichen Siedepunkt besitzt, in verdünnter Lösung normale Werte geliefert.[2]) Darüber, wie die Tension durch das Lösungsmittel und seinen Dampf beeinflusst wird, liegen kaum Versuche vor.

Unter Umständen kann es zu einer Siedepunktserniedrigung eines Lösungsmittels durch einen beträchtlich höher siedenden Körper infolge dessen eigener Tension kommen. So wurde z. B. der Siedepunkt des Äthers durch Wasser um 0·322° bis 0·326° im Maximum herabgedrückt. Dies rührt daher, dass in dem siedenden Äther sich nur wenig Wasser löst und die entsprechende Siedepunktserhöhung viel geringer ist als die Depression, welche durch das Mitverdampfen von Wasser erzeugt wird.

Nach einer gütigen brieflichen Mitteilung wird Herr Privatdozent Dr. W. Nernst in Göttingen das Verhalten flüchtiger Substanzen in Lösungen beim Sieden näher studieren.

Fasst man nun die Änderung der Werte mit der Konzentration ins Auge, so zeigt sich wie bei der Gefriermethode allgemein ein Ansteigen, welches bisweilen nicht unbeträchtlich ist und für Benzoësäureanhydrid schon bei 9·93 prozentiger Lösung zu einer Abweichung von 22·6 Prozent führt. Eine 9·25 prozentige Lösung von Phenylbenzoat giebt dagegen einen nur um 10·1 Prozent zu hohen Wert. Hierdurch wird klar, wie wichtig es bisweilen sein kann, das Molekulargewicht aus einer Versuchsreihe durch die Kurven abzuleiten, und sich nicht mit einer einzigen Bestimmung zu begnügen. Das Wachsen der Werte mit der Konzentration ist hier wie bei der Gefriermethode ein gleichmässiges und durch die graphische Darstellung kommt man zu ansteigenden geraden Linien, wie aus der unten mitgeteilten Kurventafel (Fig. 1) ersichtlich wird.

Einige Fehler der Methode. — Es verdient hervorgehoben zu

---

[1]) In Übereinstimmung mit Raoult, vergleiche meine Einleitung diese Zeitschrift 4, 533. 1889.

[2]) Es ist bekannt, dass Kampfer bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel schneller verdunstet, als das nur um 7° höher siedende Borneol.

werden, dass der Verlauf der Kurven bisweilen etwas beeinflusst sein wird durch Änderungen des Barometerstandes. Um die sich hierdurch ergebenden Fehler zu eliminieren, habe ich, insbesondere veranlasst durch den stark wechselnden Luftdruck in dem stürmischen Herbst des vorigen Jahres, eine Zeitlang neben dem eigentlichen Versuchsapparat einen zweiten ganz gleichen mit reinem Lösungsmittel aufgestellt und durch Vergleichung der Thermometer die Erhöhung korrigiert.

Indessen bin ich von dieser Komplikation wieder zurückgekommen. Die für grösste Verdünnungen abgeleiteten Werte werden durch die möglichen Fehler kaum beeinflusst, da während der Versuchsdauer eine gleichmässig fortschreitende Änderung des Barometerstandes angenommen werden darf, unter welcher die ersten Bestimmungen einer Reihe am wenigsten zu leiden haben. Bei festen Körpern, die sich nur langsam auflösen, kann man die Versuchsdauer dadurch abkürzen, dass statt einer dickeren Pastille mehrere ganz dünne eingeführt werden. Die grosse Anzahl der ausgeführten Bestimmungen lässt übrigens keinen Zweifel darüber bestehen, dass der Verlauf der Kurven den aus diesen Versuchen abgeleiteten im wesentlichen entspricht.

Alle mitgeteilten Bestimmungen sind noch mit einem Fehler behaftet, welcher daher rührt, dass bei dem von mir konstruierten Thermometer für höhere Temperaturen, welche die Abtrennung einer kleinen Menge Quecksilber in das Reservegefäss verlangen, die Grade kleiner werden. Dies muss die Erhöhungen verringern, die Molekularwerte erhöhen.

Wie ich in einer anderen Veröffentlichung zeigen will, ist der Fehler indes gering und beträgt z. B. für Benzol rund 1·3 Prozent. — Zudem wird derselbe mehr oder weniger kompensiert. Beim Zufügen von Substanz vermehrt sich die Flüssigkeit im Siedegefäss und damit wird der Durchschnittssiedepunkt erhöht. Weiterhin ist infolge von Aufdestillieren des Lösungsmittels die Lösung stets etwas konzentrierter als die Rechnung annimmt, was ebenfalls den Siedepunkt höher erscheinen lässt.

Alles in allem wird aus den mitgeteilten Versuchszahlen ersichtlich werden, dass man für die Praxis, in welcher eine Annäherung auf etwa 5 Prozent völlig ausreichend erscheint, jegliche Korrektur entbehren kann.

Der zweite Teil der Tabelle umfasst Substanzen, welche bei der Gefriermethode, soweit sie untersucht sind, vielfach zu hohe Werte geliefert haben, Säuren, Alkohole, Oxime.

Seiner Zeit konnte ich zeigen, dass die Ansicht Raoults, nach welcher die Hydroxylverbindungen in Benzol und ähnlich wirkenden

Lösungsmitteln immer das doppelte normale Molekulargewicht ergeben sollten, in seiner Allgemeinheit nicht zutrifft.[1])

Später hat dies Paternò[2]) an vermehrten Beispielen bestätigt.

Aus meinen Versuchen folgerte ich, dass bei den erwähnten Verbindungen eine Neigung der Molekeln bestehe, sich zu zweien oder mehreren miteinander zu vereinigen, dass andererseits eine dissociierende Kraft des Lösungsmittels, welche mit dessen relativer Vermehrung wachsen muss, dieser Vereinigung widerstrebe und es ganz von dem Verhältnis der wirkenden Kräfte abhänge, ob bei dem Versuch die durchschnittliche Molekulargrösse dem doppelten normalen Werte entspreche, oder aber grösser oder kleiner ausfalle. Durch relative Vermehrung des Lösungsmittels lassen sich die Werte den normalen mehr oder weniger nähern. Alkohole, welche in konzentrierter Lösung bei kleiner Molekel das mehrfache Molekulargewicht aufweisen können, geben schon bei mässiger Verdünnung normale Zahlen. Oxime, deren Zahlen in konzentrierten Lösungen auf Doppelmolekeln deuten, scheinen durch Benzol schliesslich in Einzelmolekeln dissociiert zu werden. Die graphische Darstellung ergiebt das Bild einer Dissociationskurve.

Bei Essigsäure und Benzoësäure, welche grössere Neigung besitzen, Doppelmolekeln zu bilden, hat es bisher nicht gelingen wollen, eine Dissociation durch Benzol sicher nachzuweisen.

Diesen Verhältnissen passen sich die vermittelst der Siedemethode erhaltenen Resultate vollkommen an. Hier zeigt sich auch, dass die Säuren keine Ausnahmestellung einnehmen und ebenfalls der Dissociation fähig sind. Die Benzoësäure lieferte für grösste Verdünnung Werte, welche in der Mitte zwischen der einfachen und doppelten Molekulargrösse liegen. Bei Salicylsäure resultierte eine Kurve, welche für grösste Verdünnung auf das normale Molekulargewicht hinweist.

Noch mehr nähern sich, wie zu erwarten war, dem normalen Verhalten Salol, Borneol, welche nur ein alkoholisches Hydroxyl enthalten. Auch bei der Gefriermethode war für höher molekulare Alkohole die Anomalie wenig ausgeprägt. Acetophenonoxim giebt, wie bei der Gefriermethode, eine Dissociationskurve und hier für grösste Verdünnung den normalen Wert. Neu ist, dass auch sein Umlagerungsprodukt Acetanilid[3]) mit der Imidgruppe sich anormal verhält und bei noch nicht 10prozentiger Lösung bereits über die Doppelmolekeln hinausgehende Werte liefert.

---

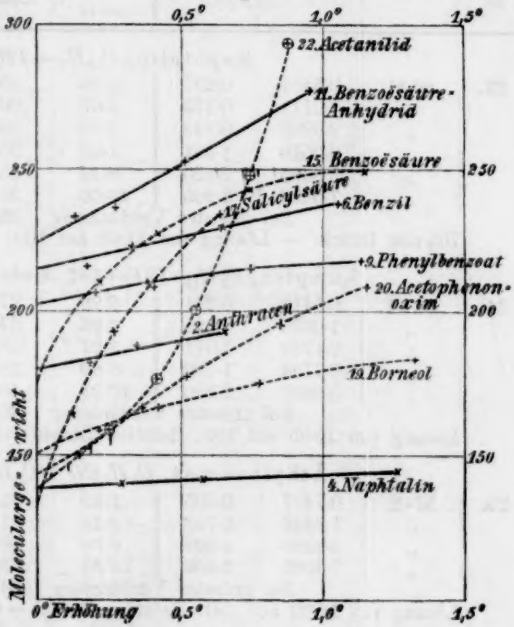
[1]) Diese Zeitschr. **2**, 715. 1888.

[2]) Gaz. Chimica Ital. **19**, 1889.

[3]) E. Beckmann, Ber. d. deutch. chem. Ges. **20**, 1507. 1887.

Die folgende und die späteren Kurventafeln sind wie die früheren bei der Gefriermethode gegebenen angelegt. Bei Körpern von allgemein normalem Verhalten sind die Kurven ausgezogen, bei den übrigen gestrichelt.

Fig. 1.



Benzol. Siedemethode.

Die 75° über dem Gefrierpunkt liegende Temperatur hat die bei der Gefriermethode beobachteten Anomalien im wesentlichen bestehen lassen. Wie dort (diese Zeitschr. **2**, 719) werden auch hier durch Annäherung an den Sättigungszustand anscheinend keine Unregelmässigkeiten bedingt (Versuche **1** mit Anthracen, **7** mit Salicylsäure und spätere), so dass die Methode bei schwer löslichen Körpern mit demselben Vertrauen wie bei leichter löslichen verwendet werden kann.

Dem Benzol ganz ähnlich verhalten sich Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auch bei diesen geben Kohlenwasserstoffe, Karbonylverbindungen (auch Phenylsenföl in Schwefelkohlenstoff) und Ester die normalen Zahlen, während die Molekulargewichte der Säuren auf eine Dissociation von Doppelmolekeln hinweisen.

Versuche mit Chloroform.

Lösungsmittel: **Chloroform.** Siedepunkt 61·2°.[1]

Molekulare Erhöhung für 100 g Chloroform = **36·6°**.

(Latente Verdampfungswärme = 61·0 Kal., Regnault 1862.)

---

[1]) In der Fabrik von A. W. Kahlbaum, Berlin, durch gütige Vermittlung des Herrn Dr. Bannow aus einer grossen Menge rein fraktioniert.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.				
23.	60·81	0·5151	0·237	*0·85*	35·7	**131**	+ *2·3*
	„	1·0171	0·475	*1·67*	36·4	**128**	+ *0·0*
	„	2·0266	0·942	*3·33*	36·2	**129**	+ *0·8*
	„	3·0510	1·401	*5·02*	35·7	**131**	+ *2·3*
	„	5·0695	2·320	*8·34*	35·6	**131**	+ *2·3*
	„	7·0898	3·205	*11·66*	35·2	**133**	+ *3·9*
			Bei grösster Verdünnung		**36·2**	**129**	+ **0·8**
	765 mm Druck. — Lösung von 11·66 auf 100: Relative Dichte = 0·9605.						
			Kampfer, $C_9H_{16}CO = 152$ (Siedepunkt 204°).				
24.	54·84	0·5419	0·241	*0·99*	37·1	**150**	− *1·3*
	„	1·0670	0·485	*1·95*	37·9	**146**	− *3·9*
	„	2·1782	1·011	*3·97*	38·7	**143**	− *5·9*
	„	3·7794	1·782	*6·89*	39·3	**141**	− *7·2*
	„	5·9950	2·880	*10·93*	40·1	**138**	− *9·2*
			Bei grösster Verdünnung		**36·0**	**154**	+ **1·3**
	Lösung von 10·93 auf 100: Relative Dichte = 0·9539.						
			Äthylbenzoat, $C_6H_5CO.OC_2H_5 = 150$.				
25.	57·02	0·7407	0·305	*1·30*	35·2	**156**	+ *4·0*
	„	1·8446	0·798	*3·24*	37·0	**148**	− *1·3*
	„	3·8210	1·698	*6·70*	38·0	**144**	− *4·0*
	„	7·4065	3·406	*12·99*	39·3	**139**	− *7·3*
			Bei grösster Verdünnung		**34·5**	**159**	+ **6·0**
	Lösung von 12·99 auf 100: Relative Dichte = 0·9577.						
			Benzoësäure, $C_6H_5CO.OH = 122$.				
26.	55·44	0·4682	0·156	*0·85*	22·4	**199**	+ *63·1*
	„	0·9595	0·303	*1·73*	21·4	**208**	+ *70·5*
	„	1·9048	0·575	*3·44*	20·4	**219**	+ *79·5*
	„	2·8557	0·855	*5·15*	20·3	**220**	+ *80·3*
	„	4·7745	1·393	*8·61*	19·7	**226**	+ *84·4*
			Bei grösster Verdünnung		**24·5**	**182**	+ **49·2**
	Lösung von 8·61 auf 100: Relative Dichte = 0·9808.						
			Salicylsäure, $C_6H_4(OH)CO.OH = 138$.				
27.	56·58	0·4923	0·150	*0·87*	23·8	**211**	+ *52·9*
	„	0·9638	0·276	*1·70*	22·4	**225**	+ *63·0*
	„	1·9162	0·509	*3·39*	20·7	**243**	+ *76·1*
	„	2·8797	0·731	*5·09*	19·8	**254**	+ *84·1*
			Bei grösster Verdünnung		**26·5**	**190**	+ **37·7**
	753·5 mm Druck. Erhöhung der gesättigten Lösung 0·725°.						

Versuche mit Schwefelkohlenstoff.

Lösungsmittel: **Schwefelkohlenstoff.** Siedepunkt 46·2°. [1])

Molekulare Erhöhung für 100 g Schwefelkohlenstoff = **23·7°**.

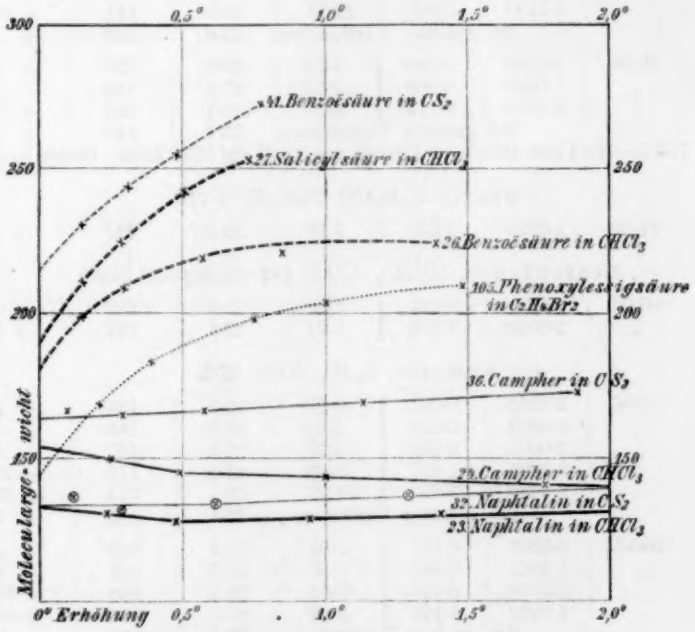
(Latente Verdampfungswärme = 86·67 Kal. Andrews 1848/49; 84·82 Kal. Regnault 1862.)

[1]) Reines Präparat vor dem Gebrauch über Quecksilber und Bleioxyd frisch destilliert.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Anthracen, $C_{14}H_{10}=178$.				
28.	86·52	1·4020	0·220	*1·62*	24·2	**175**	— *1·7*
	„	2·9035	0·430	*3·36*	22·8	**185**	+ *3·9*
29.	88·58	1·1757	0·175	*1·33*	23·5	**180**	+ *1·1*
	„	2·3518	0·344	*2·66*	23·1	**183**	+ *2·8*
30.	55·92	0·3320	0·081	*0·59*	24·3	**173**	— *2·8*
	„	0·8021	0·206	*1·43*	25·6	**165**	— *7·7*
	„	1·4630	0·358	*2·62*	24·4	**173**	— *2·8*
	„	2·2458	0·534	*4·02*	23·7	**178**	*0·0*
			Bei grösster Verdünnung		**24·5**	**172**	— **3·4**
	740·5 mm Druck. — Lösung von 3·35 auf 100: Relative Dichte = 0·9989.						
			Naphtalin, $C_{10}H_8=128$.				
31.	86·81	1·2809	0·255	*1·48*	22·1	**137**	+ *7·0*
	„	2·5991	0·540	*2·99*	23·1	**131**	+ *2·3*
32.	49·65	0·3160	0·111	*0·64*	22·3	**136**	+ *6·3*
	„	0·7771	0·281	*1·57*	23·0	**132**	+ *3·1*
	„	1·7180	0·612	*3·46*	22·6	**134**	+ *4·7*
	„	3·7457	1·293	*7·54*	22·0	**138**	+ *7·8*
	„	6·7190	2·268	*13·53*	21·5	**141**	+ *10·2*
			Bei grösster Verdünnung		**23·0**	**132**	+ **3·1**
33.	48·38	0·5086	0·190	*1·05*	23·2	**131**	+ *2·3*
	„	1·0080	0·380	*2·08*	23·4	**130**	+ *1·6*
	„	2·0814	0·775	*4·30*	23·1	**131**	+ *2·3*
			Bei grösster Verdünnung		**23·4**	**130**	+ **1·6**
	752·3—752·4 mm Druck. — Lösung von 11·31 auf 100: Relat. Dichte = 0·9806.						
			Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5=210$.				
34.	91·62	1·0926	0·130	*1·19*	22·9	**217**	+ *3·3*
			Benzophenon, $(C_6H_5)_2:CO=182$ (Siedepunkt 306°).				
35.	90·60	1·4699	0·211	*1·62*	23·7	**182**	+ *0·0*
	„	2·9050	0·406	*3·21*	23·1	**187**	+ *2·7*
			Kampfer, $C_9H_{16}:CO=152$.				
36.	48·66	0·3245	0·095	*0·67*	21·7	**166**	+ *9·2*
	„	0·9808	0·290	*2·02*	21·9	**165**	+ *8·6*
	„	2·0075	0·585	*4·13*	21·5	**167**	+ *9·9*
	„	3·9375	1·127	*8·09*	21·2	**170**	+ *11·8*
	„	6·9449	1·890	*14·27*	20·1	**174**	+ *17·8*
			Bei grösster Verdünnung		**22·1**	**163**	+ **7·2**
37.	50·85	0·5203	0·151	*1·02*	22·5	**160**	+ *5·3*
	„	1·3071	0·368	*2·57*	21·7	**166**	+ *9·2*
	„	2·5578	0·710	*5·03*	21·5	**168**	+ *10·5*
	„	4·2102	1·142	*8·29*	20·9	**172**	+ *13·2*
			Bei grösster Verdünnung		**22·5**	**160**	+ **5·3**
	747·5 mm Druck. — Lösung von 11·71 auf 100: Relat. Dichte = 0·9692.						
			Phenylsenföl, $C_6H_5N:CS=135$ (Siedepunkt 218°).				
38.	84·20	1·1051	0·229	*1·31*	23·6	**136**	+ *0·7*

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Phenylbenzoat, $C_6H_5CO.OC_6H_5 = 198$.				
39.	47·47	0·5154	0·126	*1·09*	22·9	**205**	+ *3·5*
	„	1·0646	0·266	*2·24*	23·5	**200**	+ *1·0*
	„	2·1941	0·519	*4·62*	22·2	**211**	+ *6·6*
	„	3·3213	0·763	*7·00*	21·6	**217**	+ *9·6*
			Bei grösster Verdünnung		**23·6**	**199**	+ **0·5**
	752·5—752·9 mm Druck.						
			Benzoësäure, $C_6H_5CO.OH = 122$.				
40.	89·64	1·6784	0·187	*1·87*	12·2	**237**	+ *94·2*
41.	50·09	0·7476	0·153	*1·49*	12·5	**231**	+ *89·3*
	„	1·6429	0·319	*3·28*	11·9	**244**	+ *100*
	„	2·5792	0·479	*5·15*	11·4	**255**	+ *109*
	„	4·5519	0·789	*9·09*	10·6	**273**	+ *124*
			Bei grösster Verdünnung		**13·4**	**215**	+ **76·2**
	742·3 mm Druck. — Lösung von 9·17 auf 100: Relat. Dichte = 0·9940.						

Fig. 2.



Chloroform ($CHCl_3$)
Schwefelkohlenstoff (CS_2)
Äthylenbromid ($C_2H_4Br_2$) [1] } Siedemethode.

[1]) Die Versuchszahlen sind weiter unten mitgeteilt.

Zum Unterschied von Benzol sehen wir bei Chloroform das Molekulargewicht der Körper von normalem Verhalten mit Zunahme der Konzentration nur sehr schwach ansteigen (Naphtalin) oder gar beständig abnehmen (Kampfer, Äthylbenzoat). Die Vermutung, dass dies mit dem hohen spezifischen Gewicht des Chloroforms (1·4101 für Siedetemperatur, bezogen auf Wasser von 4° C.) zusammenhänge, liegt sehr nahe. Schwefelkohlenstoff (spez. Gew. 1·2223) nähert sich mehr dem Verhalten des Benzols. Von den Änderungen des Molekulargewichts mit der Konzentration wird noch weiter die Rede sein.

II. Essigsäure und ähnlich wirkende Lösungsmittel.

Von den früher besprochenen Lösungsmitteln zeichnen sich die nachfolgenden insbesondere durch den Fortfall der Abnormitäten aus, welche durch die angenommene Zusammenlagerung von Molekeln veranlasst wurden.

Vielleicht bewirken diese Lösungsmittel bei manchen Körpern, welche in Wasser Elektrolyten sind, sogar einen teilweisen Zerfall der Einzelmolekeln in Jonen.

Versuche mit Essigsäure.

Lösungsmittel: **Essigsäure.** Siedepunkt 118·1.[1])

Molekulare Erhöhung für 100 g Essigsäure = 25·3°.
(Latente Verdampfungswärme = 121 Kal., Berthelot 1877.)

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Anthracen, $C_{14}H_{10} = 178$.				
42.	44·16	0·4344	0·140	*0·98*	25·3	**178**	*0·0*
	„	0·8646	0·283	*1·96*	25·7	**175**	*— 1·7*
	„	1·7360	0·580	*3·93*	26·3	**171**	*— 3·9*
			Bei grösster Verdünnung		**25·0**	**180**	**+ 1·1**
	Lösung von 4·59 auf 100: Relat. Dichte = 1·0045.						
			Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5 = 210$.				
43.	42·13	0·5122	0·141	*1·22*	24·3	**218**	*+ 3·8*
	„	1·0247	0·291	*2·43*	25·1	**211**	*+ 0·5*
	„	2·0166	0·553	*4·79*	24·3	**219**	*+ 4·3*
	„	4·4941	1·278	*10·67*	25·2	**211**	*+ 0·5*
			Bei grösster Verdünnung		**24·7**	**215**	**+ 2·4**
	Lösung von 10·36 auf 100: Relative Dichte = 1·0140.						

[1]) Präparat von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz vom Schmelzpunkt 16·2°.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$.				
44.	43·66	0·3199	0·145	*0·73*	24·1	**128**	*+ 4·9*
	„	0·7940	0·380	*1·82*	25·5	**121**	*— 0·8*
	„	1·2765	0·610	*2·92*	25·5	**121**	*— 0·8*
	„	2·2829	1·080	*5·23*	25·2	**123**	*+ 0·8*
	„	3·3674	1·580	*7·71*	25·0	**123**	*+ 0·8*
	„	5·3863	2·580	*12·34*	25·5	**121**	*— 0·8*
		Bei grösster Verdünnung			**25·0**	**123**	**+ 0·8**
	Lösung von 12·21 auf 100: Relat. Dichte = 1·0168.						
			Natriumacetat, $CH_3CO.ONa = 82$.				
45.	44·61	0·4892	0·415	*1·10*	31·0	**66·9**	*— 18·4*
	„	0·9633	0·805	*2·16*	30·6	**67·9**	*— 17·2*
	„	1·9672	1·595	*4·41*	29·7	**70·0**	*— 14·6*
	„	3·0333	2·505	*6·80*	30·2	**68·7**	*— 16·2*
		Bei grösster Verdünnung			**31·4**	**66·1**	**— 19·4**
46.	46·88	0·5195	0·406	*1·11*	30·05	**69·0**	*— 15·9*
	„	1·0491	0·799	*2·24*	29·28	**70·9**	*— 13·5*
	„	2·0811	1·570	*4·44*	29·00	**71·5**	*— 12·8*
	„	3·2411	2·460	*6·91*	29·19	**71·1**	*— 13·3*
		Bei grösster Verdünnung			**30·2**	**68·7**	**— 16·2**
	Lösung von 7·06 auf 100: Relat. Dichte = 1·0469.						

Graphische Darstellungen zu Benzil und Benzoësäure sind in Fig. 3 gegeben.

Während Kohlenwasserstoffe (Anthracen) Karbonylverbindungen (Benzil) und Säuren (Benzoësäure) normale Werte bis zur beträchtlichen Konzentration geliefert haben, erscheint das Molekulargewicht bei Natriumacetat durchweg zu gering. In solchen Fällen pflegt Raoult anzunehmen,[1]) dass in der Lösung die Substanz mit einem Teil des Lösungsmittels verbunden sei und dadurch dessen wirksame Menge verringert werde. Auch durch die Vermehrung der wirksamen Substanzpartikeln infolge teilweiser elektrolytischer Dissociation könnten derartige Abweichungen erklärt werden. Ein sicheres Urteil wird sich erst dann gewinnen lassen, wenn gleichzeitig mit den Siedeversuchen Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens ausgeführt werden.

Bekanntlich besteht der Dampf der Essigsäure nahe bei ihrem Siedepunkte aus Doppelmolekeln. Solche Umstände, welche bei den gewöhnlichen Methoden, Molekulargewichte aus relativen Dampfdruckerniedrigungen zu berechnen, besondere Berücksichtigung finden müssen oder zu unsicheren Resultaten führen, vermögen bei den in Rede ste-

[1]) Comptes rendus **107**, 442. 1888.

henden Versuchen keinen Einfluss geltend zu machen. In der Formel $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ kommen nur die absolute Siedetemperatur und die latente Verdampfungswärme in Betracht. Allerdings ist vorausgesetzt, worauf mich Herr Prof. Ostwald gütigst aufmerksam machte, dass der Dampf bei der Siedetemperatur den Gasgesetzen folgt, was nicht ganz streng zutreffen wird.

Versuche mit Alkohol.

Lösungsmittel. **Äthylalkohol.** Siedepunkt 78·3.[1])

Molekulare Erhöhung für 100 g Alkohol = 11·5°.
(Latente Verdampfungswärme = 214·9, Regnault 1862.)

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.				
47.	52·93	1·2792	0·189	*2·42*	10·0	**148**	+ *15·6*
48.	53·02	2·1933	0·307	*4·14*	9·5	**155**	+ *21·1*
			Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5 = 210$.				
49.	34·73	0·5379	0·087	*1·55*	11·8	**205**	— *2·4*
	„	1·0349	0·148	*2·98*	10·4	**232**	+ *10·5*
	„	1·8931	0·257	*5·45*	9·9	**244**	+ *16·2*
	„	2·8624	0·367	*8·24*	9·4	**258**	+ *22·9*
	„	4·1596	0·494	*11·98*	8·7	**279**	+ *32·9*
			Bei grösster Verdünnung		**11·1**	**218**	+ *3·8*
	774 mm Druck.						
50.	29·78	0·8580	0·150	*2·88*	10·9	**221**	+ *5·2*
	„	1·9826	0·320	*6·66*	10·1	**239**	+ *13·8*
	„	2·8871	0·443	*9·69*	9·6	**252**	+ *20·0*
			Bei grösster Verdünnung		**11·7**	**207**	— 1·4
	753·8 mm Druck. — Lösung von 9·39 auf 100: Relat. Dichte = 1·0319.						
			Phenylbenzoat, $C_6H_5CO.OC_6H_5 = 198$.				
51.	32·16	1·0845	0·180	*3·37*	10·6	**215**	+ *8·6*
	„	2·0925	0·337	*6·51*	10·2	**222**	+ *12·1*
	„	3·1200	0·477	*9·67*	9·8	**233**	+ *17·7*
			Bei grösster Verdünnung		**11·1**	**205**	+ **3·5**
	748·8—748·6 mm Druck.						
			Äthylbenzoat, $C_6H_5CO.OC_2H_5 = 150$.				
52.	32·58	0·652	0·135	*2·00*	10·1	**170**	+ *13·3*
	„	1·9109	0·368	*5·87*	9·4	**183**	+ *22·0*
	„	3·5494	0·658	*10·89*	9·1	**190**	+ *26·7*
	„	6·5050	1·127	*19·97*	8·5	**204**	+ *36·0*
			Bei grösster Verdünnung		**10·3**	**167**	+ **11·3**
	773·5 mm Druck.						

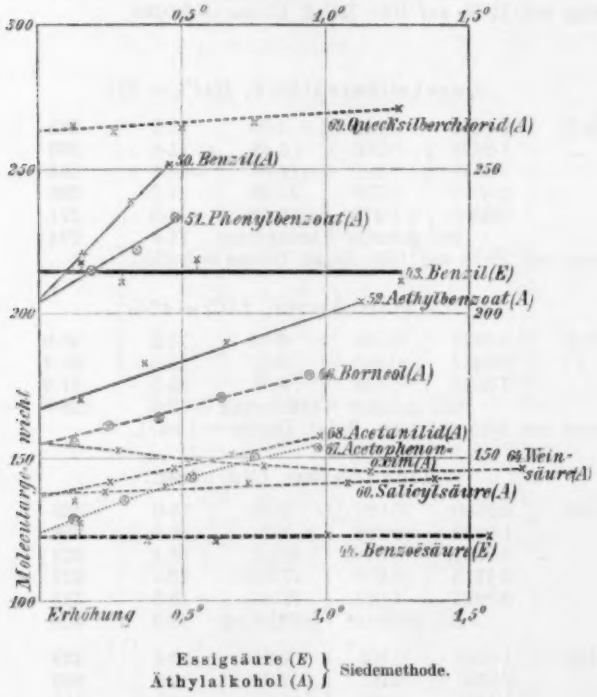
[1]) Durch Destillation unter Zusatz von Natrium völlig entwässert.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Harnstoff, $CO(NH_2)_2 = 60$.				
53.	54·70	0·7222	0·245	*1·32*	11·1	**62·0**	+ *3·3*
54.	56·37	1·3751	0·435	*2·44*	10·7	**61·5**	+ *2·5*
55.	50·39	1·3273	0·478	*2·63*	10·9	**63·3**	+ *5·5*
56.	61·82	1·6313	0·478	*2·64*	10·9	**63·5**	+ *5·8*
			Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$.				
57.	63·06	1·2489	0·198	*1·98*	12·2	**115**	— *5·7*
58.	49·82	1·5157	0·288	*3·04*	11·6	**121**	— *0·8*
59.	52·28	2·3089	0·410	*4·42*	11·3	**124**	— *1·6*
			Salicylsäure, $C_6H_4(OH)COOH = 138$.				
60.	34·22	0·4686	0·122	*1·37*	12·3	**129**	— *6·5*
	„	0·9437	0·229	*2·76*	11·5	**139**	+ *0·7*
	„	1·8103	0·434	*5·29*	11·3	**140**	+ *1·4*
	„	3·0476	0·722	*8·91*	11·2	**142**	+ *2·9*
	„	4·5859	1·087	*13·40*	11·2	**142**	+ *2·9*
	„	5·9159	1·394	*17·29*	11·1	**143**	+ *3·6*
			Bei grösster Verdünnung		**11·5**	**138**	**0·0**
771·5 mm Druck.							
			Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2 = 118$.				
61.	53·57	1·1373	0·198	*2·12*	11·0	**123**	+ *4·2*
62.	61·42	3·0954	0·502	*5·04*	11·8	**115**	— *2·5*
63.	51·25	2·9624	0·590	*5·78*	12·0	**113**	— *4·2*
			Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2 = 150$.				
64.	31·68	0·5289	0·122	*1·67*	11·0	**157**	+ 4·7
	„	1·1362	0·271	*3·59*	11·3	**152**	+ *1·3*
	„	2·1501	0·521	*6·79*	11·5	**150**	*0·0*
	„	3·1942	0·781	*10·08*	11·6	**148**	— *1·3*
	„	4·6823	1·161	*14·78*	11·8	**146**	— *2·7*
	„	6·7982	1·683	*21·46*	11·8	**147**	— *2·0*
			Bei grösster Verdünnung		**11·1**	**155**	+ **3·3**
772 mm Druck. — Lösung von 12·80 auf 100: Relat. Dichte = 1·0712.							
			Traubensäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2 = 150$.				
65.	32·16	0·5575	0·140	*1·73*	12·1	**142**	— *5·3*
	„	1·0548	0·260	*3·28*	11·9	**145**	— *3·3*
	„	2·0883	0·486	*6·49*	11·2	**154**	+ *2·7*
			Bei grösster Verdünnung		**12·2**	**141**	— **6·0**
Lösung von 13·33 auf 100: Relat. Dichte = 1·0794.							
			Borneol, $C_9H_{16}:CHOH = 154$.				
66.	32·14	0·5171	0·120	*1·61*	11·5	**154**	*0·0*
	„	1·0754	0·240	*3·35*	11·0	**161**	+ *4·5*
	„	1·8772	0·410	*5·84*	10·8	**164**	+ *6·5*
	„	3·0477	0·636	*9·48*	10·3	**171**	+ *11·0*
	„	4·8396	0·965	*15·06*	9·9	**179**	+ *16·2*
			Bei grösster Verdünnung		**11·4**	**155**	+ **0·6**
772 mm Druck. — Lösung von 13·90 auf 100: Relat. Dichte = 1·0277.							

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
					CH_3		
				Acetophenonoxim, $C_6H_5.\dot{C}:NOH = 135$.			
67.	31·89	0·4953	0·138	*1·55*	12·0	**129**	— *4·4*
	„	1·1069	0·295	*3·47*	11·5	**135**	*0·0*
	„	2·1265	0·536	*6·67*	10·8	**143**	+ *5·9*
	„	3·1388	0·750	*9·84*	10·3	**151**	+ *11·9*
	„	4·1375	0·970	*12·97*	10·1	**154**	+ *14·1*
			Bei grösster Verdünnung		12·4	**125**	— 7·4
	773 mm Druck. — Lösung von 11·47 auf 100: Relat. Dichte = 1·0393.						
				Acetanilid, $C_6H_5NH.COCH_3 = 135$.			
68.	33·23	0·4959	0·127	*1·49*	11·5	**135**	*0·0*
	„	0·9917	0·241	*2·98*	10·9	**142**	+ *5·2*
	„	1·9898	0·470	*5·99*	10·6	**147**	+ *8·9*
	„	2·9673	0·680	*8·93*	10·3	**151**	+ *11·9*
	„	4·4936	0·980	*13·52*	9·8	**159**	+ *17·8*
			Bei grösster Verdünnung		11·3	**137**	+ 1·5
	Lösung von 12·55 auf 100: Relat. Dichte = 1·0385.						
				Quecksilberchlorid, $HgCl_2 = 271$.			
69.	32·75	0·9609	0·127	*2·93*	11·7	**265**	— *2·2*
	„	1·9493	0·260	*5·95*	11·8	**263**	— *3·0*
	„	3·7518	0·500	*11·46*	11·8	**264**	— *2·6*
	„	5·6998	0·752	*17·40*	11·7	**266**	— *1·8*
	„	9·8500	1·275	*30·08*	11·5	**271**	*0·0*
			Bei grösster Verdünnung		11·8	**264**	— 2·6
	Lösung von 29·76 auf 100: Relat. Dichte = 1·2555.						
				Lithiumchlorid, $LiCl = 42·5$.			
70.	30·61	0·2377	0·243	*0·78*	13·2	**36·9**	— *13·2*
	„	0·6467	0·653	*2·11*	13·2	**37·2**	— *12·5*
	„	1·3916	1·643	*4·55*	15·3	**31·8**	— *25·2*
			Bei grösster Verdünnung		12·6	**38·8**	— 8·7
	Lösung von 4·34 auf 100: Relat. Dichte = 1·0471.						
				Jodkadmium, $CdJ_2 = 366$.			
71.	35·89	0·9300	0·092	*2·59*	13·0	**324**	— *11·5*
	„	1·9929	0·196	*5·55*	12·9	**326**	— *10·9*
	„	3·9921	0·398	*11·12*	13·1	**321**	— *12·3*
	„	6·1113	0·610	*17·03*	13·1	**321**	— *12·3*
	„	9·9921	1·024	*27·84*	13·5	**313**	— *14·5*
			Bei grösster Verdünnung		12·9	**326**	— 10·9
72.	34·46	1·0483	0·103	*3·04*	12·4	**339**	— *7·4*
	„	2·1687	0·207	*6·29*	12·0	**349**	— *4·6*
	„	4·1318	0·396	*11·99*	12·1	**348**	— *4·9*
	„	6·7158	0·621	*19·49*	11·7	**361**	— *1·4*
			Bei grösster Verdünnung		12·2	**345**	— 5·7
	Lösung von 31·91 auf 100: Relat. Dichte = 1·2751.						

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekulargewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Jodnatrium, $NaJ = 150$.				
73.	32·48	0·5060	0·164	*1·56*	15·8	**109**	*— 27·3*
	„	1·6238	0·486	*5·00*	14·6	**118**	*— 21·3*
	„	2·6710	0·819	*8·22*	14·9	**115**	*— 23·3*
	„	4·6603	1·524	*14·35*	15·9	**108**	*— 28·0*
		Bei grösster Verdünnung			**14·3**	**121**	**— 19·3**
Lösung von 20·00 auf 100: Relat. Dichte = 1·1581.							
			Kaliumacetat, $CH_3COOK = 98$.				
74.	35·49	0·4100	0·162	*1·16*	13·7	**82**	*— 16·3*
	„	1·2652	0·435	*3·56*	12·0	**94**	*— 4·1*
	„	2·0887	0·697	*5·89*	11·6	**97**	*— 1·0*
	„	3·8571	1·225	*10·87*	11·0	**102**	*+ 4·1*
		Bei grösster Verdünnung			**12·6**	**89·4**	**— 8·8**
Lösung von 10·10 auf 100: Relat. Dichte = 1·0613.							

Fig. 3.



Aus den Versuchen 47—56 wird das Verhalten von Kohlenwasserstoff, Karbonylverbindung, Estern und Harnstoff ersichtlich. Naphtalin

und Äthylbenzoat bringen (wie in Benzollösung) ihre relativ grosse Flüchtigkeit in erhöhten Werten zum Ausdruck, während das fast bei gleicher Temperatur siedende Borneol (Versuch 66) wieder normal ist. Bei Benzil und Phenylbenzoat ergeben sich für die grösste Verdünnung normale Zahlen. Mit zunehmender Konzentration steigen dieselben beträchtlich an.

Harnstoff ist nur in ziemlich verdünnten Lösungen untersucht und normal gefunden worden.

Versuche 57—68 zeigen das Verhalten von Säuren, Alkohol, Oxim und Anilid. Überall sind die Molekulargewichte in grösster Verdünnung annähernd normal. Bei den Säuren (Benzoësaure, Salicylsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Traubensäure) werden die Zahlen vielfach unterhalb den normalen gefunden. Zunahme der Konzentration bedingt kaum eine Steigerung des Molekulargewichtes. Auch bei der relativ leichtflüchtigen Benzoësäure sind die Zahlen nicht zu hoch.

Nachdem bei der Gefriermethode die Traubensäure in Wasser[1]) und Traubensäurederivate in Essigsäure[2]) dieselben Zahlen geliefert haben, wie Weinsäure beziehungsweise deren Abkömmlinge, erscheint es nicht befremdend, dass auch in Alkohol ein Zerfall der wohl nur im festen Zustand beständigen Traubensäure in die Molekeln der zugehörigen Weinsäuren stattfindet.

Borneol, Acetophenonoxim und Acetanilid zeigten das gewöhnliche gleichmässige Ansteigen der Werte mit zunehmender Konzentration.

Die schliesslich untersuchten Elektrolyte, Versuche 69—74, haben bei grösster Verdünnung Zahlen ergeben, welche kompliziertere Molekeln ausschliessen und entweder auf die einfache Molekel stimmen oder unterhalb dieses Wertes liegen.

Wie weit hier und bei den oben erwähnten Säuren eine Bindung von Lösungsmittel und die elektrolytische Dissociation in Frage kommen, kann erst durch weitere Untersuchungen entschieden werden, zu denen die mitgeteilten Zahlen anregen sollen.

Auch wenn in der Essigsäure oder dem Alkohol das Hydroxylwasserstoffatom durch ein Äthyl substituiert wird, d. h. wenn Äthylacetat oder Äthyläther als Lösungsmittel Verwendung finden, bleibt die Fähigkeit erhalten, Säuren und andere Körper in Einzelmolekeln zu zerlegen.

---

[1]) Raoult, diese Zeitschr. **1**, 186. 1887.

[2]) Anschütz, Ann. d. Chemie **247**, 121. 1888.

Versuche mit Äthylacetat.

Lösungsmittel: **Äthylacetat.** Siedepunkt 74·6. [1])

Molekulare Erhöhung für 100 g Äthylacetat = **26·1°**.

(Latente Verdampfungswärme = 92·68 Kal., Andrews 1848/49).

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.				
75.	36.87	0·2562	0·136	*0·70*	25·1	**133**	+ *3·9*
	„	0·6795	0·370	*1·84*	25·7	**130**	+ *1·6*
	„	1·6452	0·834	*4·46*	23·9	**140**	+ *9·4*
	„	3·5562	1·697	*9·65*	22·5	**148**	+ *15·6*
	„	6·6323	3·130	*17·99*	22·3	**150**	+ *17·2*
		Bei grösster Verdünnung			**26·0**	**128**	**0·0**
	Lösung von 17·99 auf 100: Relat. Dichte = 1·0311.						
			Kampfer, $C_9H_{16}CO = 152$.				
76.	34·39	0·3113	0·149	*0·91*	25·0	**158**	+ *3·9*
	„	0·8737	0·415	*2·54*	24·8	**160**	+ *5·3*
	„	1·8425	0·850	*5·36*	24·1	**164**	+ *7·9*
	„	3·8552	1·710	*11·21*	23·2	**171**	+ *12·5*
	„	6·5496	2·828	*19·04*	22·6	**176**	+ *15·8*
		Bei grösster Verdünnung			**25·2**	**157**	+ **3·3**
	Lösung von 19·04 auf 100: Relat. Dichte = 1·0161.						
			Benzoësäure, $C_6H_5COOH = 122$.				
77.	35·65	0·2808	0·170	*0·79*	26·3	**121**	— *0·8*
	„	0·9278	0·543	*2·73*	24·3	**131**	+ *7·4*
	„	2·0623	1·140	*5·78*	24·1	**132**	+ *8·2*
	„	3·9745	2·088	*11·15*	22·9	**139**	+ *13·9*
	„	6·6133	3·368	*18·55*	22·2	**144**	+ *18·0*
		Bei grösster Verdünnung			**25·5**	**125**	+ **2·5**
	Lösung von 18·55 auf 100: Relat. Dichte = 1·0539.						

Versuche mit Äthyläther.

Lösungsmittel: **Äthyläther.** Siedepunkt 34·97 [2])

Molekulare Erhöhung für 100 g Äther = **21·1°**.

(Latente Verdampfungswärme = 90·11 Kal., Regnault 1862.)

			Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.				
78.	29·32	0·4143	0·245	*1·41*	22·2	**121**	— *5·5*
	„	1·0345	0·587	*3·53*	21·3	**127**	— *0·8*
	„	2·0796	1·132	*7·09*	20·4	**132**	+ *3·1*
	„	4·1729	2·101	*14·23*	18·9	**143**	+ *11·7*
	„	7·2093	3·414	*24·59*	17·8	**152**	+ *18·8*
		Bei grösster Verdünnung			**22·2**	**121**	— **5·5**
	771 mm Druck. — Lösung von 16·61 auf 100: Relat. Dichte = 1·0546.						

[1]) Aus einer grösseren Menge nach Behandlung mit Soda- und Chlorcalcium fraktioniert; zuletzt über etwas Natrium destilliert.

[2]) Reinstes Kahlbaumsches Präparat über Natrium destilliert.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5 = 210$.				
79.	49·60	0·8013	0·164	*1·62*	21·3	**208**	*— 1·0*
	„	1·7692	0·364	*3·57*	21·4	**207**	*— 1·4*
			Chinolin, $C_9H_7N = 129$.				
80.	44·49	1·0730	0·397	*2·41*	21·2	**128**	*— 0·8*
			Benzoësäure, $C_6H_5CO.OH = 122$.				
81.	29·24	0·3691	0·222	*1·26*	21·5	**120**	*— 1·6*
	„	1·0033	0·591	*3·43*	21·0	**122**	*0·0*
	„	2·0073	1·122	*6·86*	20·0	**129**	*+ 5·7*
	„	3·9547	2·049	*13·52*	18·5	**139**	*+ 13·9*
	„	6·4625	3·142	*22·10*	17·3	**148**	*+ 21·3*
		Bei grösster Verdünnung			**21·8**	**118**	**— 3·3**
	Lösung von 21·19 auf 100: Relat. Dichte = 1·0891.						
			Salicylsäure, $C_6H_4(OH)COOH = 138$.				
82.	46·53	0·6491	0·215	*1·40*	21·3	**137**	*— 0·7*
	„	1·3303	0·445	*2·86*	21·5	**136**	*— 1·4*
			Malonsäure, $CH_2(COOH)_2 = 104$.				
83.	52·31	1·0864	0·399	*2·08*	20·0	**110**	*+ 5·7*
			Thymol, $C_{10}H_{13}.OH = 150$.				
84.	42·55	1·0010	0·342	*2·35*	21·8	**145**	*— 3·3*
			Brenzkatechin, $C_6H_4(OH)_2 = 110$.				
85.	43·52	1·0186	0·465	*2·34*	21·8	**106**	*— 3·6*
			Pyrogallussäure, $C_6H_3(OH)_3 = 126$.				
86.	46·65	0·8650	0·301	*1·85*	20·5	**130**	*+ 3·2*

Graphische Darstellungen folgen in Fig. 4.

Die für grösste Verdünnung normal gefundenen Werte erhöhen sich gleichmässig mit der Konzentration wie gewöhnlich.

In die gleiche Kategorie von Lösungsmitteln gehört auch das Aceton oder Dimethylketon. Während in den vorerwähnten analog wirkenden Substanzen ein Sauerstoffatom mit einem einwertigen organischen Rest und einem Wasserstoffatom oder mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen in Bindung steht, sind in den Ketonen beide Sauerstoffvalenzen mit demselben Atom Kohlenstoff vereinigt.

Versuche mit Aceton.

Lösungsmittel: **Aceton.** Siedepunkt 56·3.[1])

Molekulare Erhöhung für 100 g Aceton = 16·7°.

(Latente Verdampfungswärme = 129·7 Kal., Regnault 1862.)

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.				
87.	28·10	0·2955	0·135	*1·05*	16·4	**130**	+ *1·6*
	„	0·7286	0·339	*2·59*	16·7	**128**	*0·0*
	„	1·6651	0·741	*5·93*	16·0	**134**	+ *4·7*
	„	3·5505	1·457	*12·64*	14·7	**145**	+ *13·3*
	„	6·4825	2·478	*23·07*	13·7	**155**	+ *21·1*
		Bei grösster Verdünnung			**16·9**	**126**	— **1·6**
Lösung von 23·07 auf 100: Relative Dichte = 1·0558.							
			Kampfer, $C_9H_{16}:CO = 152$.				
88.	32·08	0·2341	0·083	*0·73*	17·3	**147**	— *3·3*
	„	0·7269	0·250	*2·27*	16·8	**152**	*0·0*
	„	1·6714	0·569	*5·21*	16·6	**153**	+ *0·7*
	„	3·7476	1·218	*11·68*	15·9	**160**	+ *5·3*
	„	6·6190	2·047	*20·63*	15·1	**169**	+ *11·2*
		Bei grösster Verdünnung			**17·3**	**147**	— **3·3**
Lösung von 20·63 auf 100: Relat. Dichte = 1·0382.							
			Benzoësäure, $C_6H_5CO.OH = 122$.				
89.	30·75	0·5868	0·275	*1·91*	17·6	**116**	— *4·9*
	„	1·5087	0·690	*4·91*	17·1	**119**	— *2·5*
	„	3·3267	1·482	*10·82*	16·7	**122**	*0·0*
	„	6·1310	2·698	*19·94*	16·5	**124**	+ *1·6*
		Bei grösster Verdünnung			**17·6**	**116**	— **4·9**
90.	28·23	0·6913	0·349	*2·45*	17·4	**117**	— *4·1*
	„	1·6478	0·806	*5·84*	16·8	**121**	— *0·8*
	„	3·5610	1·695	*12·61*	16·4	**124**	+ *1·6*
	„	6·5045	2·967	*23·04*	15·7	**130**	+ *6·6*
		Bei grösster Verdünnung			**17·4**	**117**	— **4·1**
Lösung von 23·04 auf 100: Relat. Dichte = 1·0785.							

Naphtalin, Kampfer und nicht minder Benzoësäure haben also bei grösster Verdünnung normale, bei zunehmendem Gehalt in verschiedenem Masse regelmässig wachsende Zahlen ergeben.

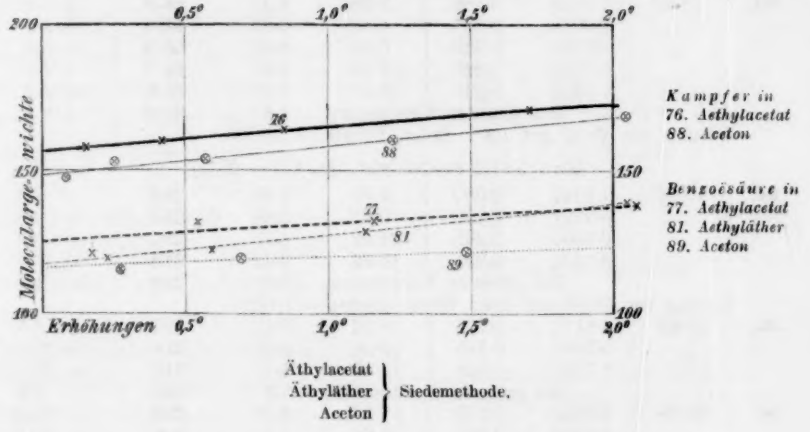
III. Wasser.

Die Werte, welche man mit wässrigen Lösungen nach der Siedemethode erhält, stimmen mit der Erfahrung, dass dieses Agens elek-

[1]) Ein sehr reines aus der Bisulfitverbindung gewonnenes Kahlbaumsches Präparat nochmals fraktioniert.

trische Nichtleiter in Einzelmolekeln zerlegt, bei Leitern der Elektrizität (Säuren, Basen, Salzen) dagegen in geringerem oder grösserem Betrage eine Spaltung der Molekel in Jonen bewirkt.

Fig. 4.



Äthylacetat
Äthyläther
Aceton } Siedemethode.

Versuche mit Wasser.

Lösungsmittel: **Wasser.** Siedepunkt 100°.

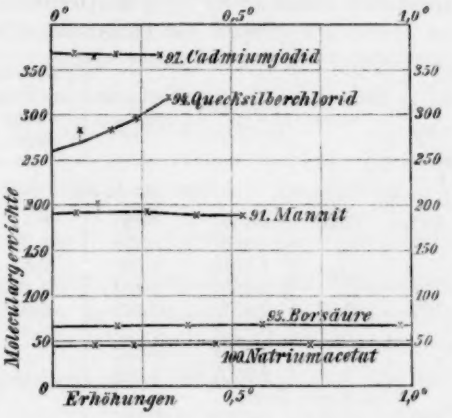
Molekulare Erhöhung für 100 g Wasser = 5·2°.
(Latente Verdampfungswärme = 536·35 Kal., Regnault 1847.)

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Mannit, $C_6H_8(OH)_6 = 182$.				
91.	42·11	1·0004	0·065	*2·38*	4·97	**190**	+ *4·4*
	„	2·0568	0·125	*4·88*	4·66	**203**	+ *11·5*
	„	4·1169	0·265	*9·78*	4·95	**192**	+ *5·5*
	„	6·1438	0·405	*14·59*	5·05	**187**	+ *2·7*
	„	8·1123	0·535	*19·26*	5·06	**187**	+ *2·7*
			Bei grösster Verdünnung		**5·0**	**189**	+ **3·8**
	Lösung von 15·91 auf 100: Relat. Dichte = 1·0563.						
			Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$.				
92.	41·73	2·0271	0·069	*4·86*	4·86	**366**	+ *7·0*
	„	3·0249	0·103	*7·25*	4·86	**366**	+ *7·0*
	„	5·0317	0·169	*12·06*	4·79	**371**	+ *8·5*
	„	6·9897	0·242	*16·75*	4·94	**360**	+ *5·3*
	„	9·0464	0·317	*21·68*	5·00	**356**	+ *4·1*
			Bei grösster Verdünnung		**4·9**	**363**	+ **6·1**
	Lösung von 19·58 auf 100: Relat. Dichte = 1·0782.						

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Borsäure, $B(OH)_3 = 62$.				
93.	42·52	1·0140	0·185	*2·38*	4·82	**66·9**	+ *7·9*
	„	2·0735	0·380	*4·88*	4·83	**66·8**	+ *7·7*
	„	3·1548	0·589	*7·42*	4·92	**65·5**	+ *5·6*
	„	5·1838	0·980	*12·19*	4·98	**64·7**	+ *4·4*
	„	7·3420	1·390	*17·27*	4·99	**64·6**	+ *4·2*
			Bei grösster Verdünnung		**4·8**	**67·2**	+ **8·4**
	Lösung von 18·32 auf 100: Relat. Dichte = 1·0596.						
			Quecksilberchlorid, $HgCl_2 = 271$.				
94.	45·87	1·9947	0·080	*4·35*	4·98	**283**	+ *4·4*
	„	3·9821	0·159	*8·68*	4·96	**284**	+ *4·8*
	„	6·1564	0·235	*13·42*	4·75	**297**	+ *9·6*
	„	9·1425	0·325	*19·93*	4·42	**319**	+ *17·7*
			Bei grösster Verdünnung		**5·0**	**260**	— **4·1**
	Lösung von 20·66 auf 100: Relat. Dichte = 1·1929.						
95.	43·69	3·8113	0·165	*8·72*	5·13	**275**	+ *1·5*
	„	5·7481	0·215	*13·16*	4·43	**318**	+ *17·3*
	„	9·7060	0·338	*22·22*	4·12	**342**	+ *26·2*
			Bei grösster Verdünnung		**5·3**	**266**	— **1·8**
96.	48·79	4·7550	0·170	*9·75*	4·73	**298**	+ *10·0*
	„	8·5892	0·281	*17·60*	4·33	**326**	+ *20·3*
			Bei grösster Verdünnung		**5·2**	**271**	**0·0**
			Kadmiumjodid, $CdJ_2 = 366$.				
97.	44·69	1·9501	0·062	*4·36*	5·20	**366**	*0·0*
	„	3·7859	0·121	*8·47*	5·23	**364**	— *0·5*
	„	5·6977	0·181	*12·75*	5·20	**366**	*0·0*
	„	9·4721	0·303	*21·20*	5·23	**364**	— *0·5*
			Bei grösster Verdünnung		**5·2**	**366**	**0·0**
	Lösung von 20·22 auf 100: Relat. Dichte = 1·1800.						
98.	43·50	2·0507	0·073	*4·71*	5·67	**336**	— *8·2*
	„	4·1757	0·143	*9·60*	5·45	**349**	— *4·6*
	„	6·2237	0·212	*14·31*	5·42	**351**	— *4·1*
	„	10·3731	0·353	*23·85*	5·42	**351**	— *4·1*
			Bei grösster Verdünnung		**5·40**	**352**	— **3·8**
			Harnstoff, $CO(NH_2)_2 = 60$.				
99.	44·10	0·5841	0·095	*1·32*	4·32	**72**	+ *20·0*
	„	1·2077	0·195	*2·74*	4·27	**73**	+ *21·7*
	„	2·1873	0·360	*4·96*	4·35	**72**	+ *20·0*
	„	3·2801	0·530	*7·44*	4·27	**73**	+ *21·7*
	„	5·1444	0·823	*11·67*	4·23	**74**	+ *23·3*
	„	7·3177	1·167	*16·59*	4·22	**74**	+ *23·3*
			Bei grösster Verdünnung		**4·3**	**73**	+ **21·7**
			Natriumacetat, $CH_3CO.ONa = 82$.				
100.	44·72	0·4532	0·115	*1·01*	9·34	**45·7**	— *44·3*
	„	0·9324	0·230	*2·08*	9·07	**47·0**	— *42·7*
	„	1·8719	0·457	*4·19*	8·94	**47·7**	— *41·8*
	„	2·8284	0·712	*6·32*	9·24	**46·2**	— *43·7*
	„	4·7828	1·250	*10·69*	9·59	**44·5**	— *45·7*
	„	6·8989	1·870	*15·43*	9·94	**42·9**	— *47·7*
			Bei grösster Verdünnung		**9.4**	**45·4**	— **44·6**
	Lösung von 17·60 auf 100: Relat. Dichte = 1·0866.						

Mannit, Rohrzucker, Borsäure, Quecksilberchlorid, Kadmiumjodid, Harnstoff, sämtlich Substanzen, welche die Elektrizität nicht, beziehungsweise nur sehr schwach leiten, haben für grösste Verdünnung, wie erwartet, annähernd normale Zahlen geliefert, während bei Natriumacetat, den Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens entsprechend, durch das geringe durchschnittliche Molekulargewicht (45·4 statt 82) angezeigt wird, dass der grösste Teil der Molekeln weiter in Jonen dissociiert worden ist. Die Zahlen für Borsäure sind wohl durch deren Flüchtigkeit, diejenigen für Harnstoff infolge bald eintretender partieller Umwandlung in kohlensaures Ammon etwas erhöht. Bemerkenswert erscheint noch, dass die Werte für Quecksilberchlorid mit der Konzentration stark ansteigen, während diejenigen für Kadmiumjodid nahezu konstant bleiben. Auch bei den übrigen Substanzen erscheint die Konzentration für die Ergebnisse nicht von grossem Belang.

Fig. 5.



Wasser, Siedemethode.

Molekulare Siedepunktserhöhung und latente Verdampfungswärme.

Das mitgeteilte Versuchsmaterial lässt keinen Zweifel darüber bestehen, dass allgemein die nach der Formel $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{W}$ berechneten molekularen Erhöhungen die gleichen sind, wie sie sich durch den Siedeversuch mit Körpern von bekanntem Molekulargewicht ergeben. Man wird aber zweckmässig die berechneten Werte durch Versuche mit bekannten Körpern kontrolieren, sobald es sich um Lösungsmittel handelt, welche man noch nicht in Händen hatte oder deren Anwendung neu ist.

Auf eine experimentelle Ermittelung der molekularen Erhöhungen durch die Siedemethode selbst ist man natürlich überall angewiesen, wo es an zuverlässigen Angaben über die Verdampfungswärmen bei den Siedetemperaturen gebricht.

So haben die nachfolgenden Versuche 101—104 dazu gedient, die molekularen Erhöhungen des Äthylenbromids festzustellen. Um auch

den dissociierenden Einfluss dieses Lösungsmittels kennen zu lernen, ist noch ein Versuch, 105, mit Phenoxylessigsäure ausgeführt worden, welcher zeigt, dass es in die Benzolreihe gehört. Vergleiche die Kurve Figur 2.

Versuche mit Äthylenbromid.

Lösungsmittel: **Äthylenbromid.** Siedepunkt 131·6.[1])

Molekulare Erhöhung für 100 g Äthylenbromid nach den folgenden Versuchen mit Benzil und Phenylbenzoat im Mittel = 63·2°.

Versuch Nr.	g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erhöhung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefund. Molekular-Erhöhung	Gefund. Molekular-Gewicht	Abweich. vom norm. Molekulargew. in Prozenten
			Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5 = 210$.				
101.	76·28	0·4941	0·200	*0·65*	64·6	**205**	*— 2·4*
	„	0·9661	0·370	*1·27*	61·2	**217**	*+ 3·3*
	„	1·9573	0·790	*2·57*	64·6	**206**	*— 1·9*
	„	2·9659	1·200	*3·89*	64·8	**205**	*— 2·4*
102.	86·37	0·4745	0·160	*0·55*	61·1	**217**	*+ 3·3*
	„	0·9223	0·315	*1·07*	61·8	**215**	*+ 2·4*
	„	1·8504	0·652	*2·14*	64·0	**207**	*— 1·4*
	„	2·9537	1·025	*3·42*	62·9	**211**	*+ 0·5*
	745·9 mm Druck.						
103.	80·95	0·4962	0·181	*0·61*	62·3	**213**	*+ 1·4*
	„	1·0402	0·394	*1·28*	64·6	**205**	*— 2·4*
	„	2·0311	0·759	*2·51*	63·5	**209**	*— 0·5*
	„	3·0631	1·164	*3·78*	64·7	**205**	*— 2·4*
	740·9 mm Druck.						
			Phenylbenzoat, $C_6H_5CO.OC_6H_5 = 198$.				
104.	81·86	0·4645	0·175	*0·57*	60·8	**206**	*+ 4·0*
	„	0·9994	0·390	*1·22*	63·3	**198**	*0·0*
	„	1·9733	0·780	*2·41*	64·1	**195**	*— 1·5*
	766·2 mm Druck.						
			Phenoxylessigsäure, $CH_2(OC_6H_5)COOH = 152$.				
105.	82·47	0·4723	0·215	*0·57*	57·3	**168**	*+ 10·5*
	„	0·9504	0·395	*1·15*	52·2	**184**	*+ 21·1*
	„	1·9402	0·753	*2·35*	48·7	**197**	*+ 29·6*
	„	2·8853	1·088	*3·50*	47·3	**203**	*+ 33·6*
	„	4·0669	1·485	*4·93*	45·8	**210**	*+ 38·2*
		Bei grösster Verdünnung			**66·3**	**145**	**— 4·6**
	757·7 mm Druck.						

Wie man von der Verdampfungswärme aus zur molekularen Erhöhung gelangen kann, lässt sich natürlich auch umgekehrt aus dieser die Verdampfungswärme ermitteln. Dieselbe ergiebt sich nach der Formel $W = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{\text{mol. Erhöh.}}$ für Äthylenbromid zu 51·8 Kalorien.

[1]) In der Kahlbaumschen Fabrik durch gütige Vermittlung des Herrn Dr. Bannow aus einer grossen Menge rein fraktioniert.

Die molekulare Erhöhung eines Lösungsmittels und das Molekulargewicht eines zu lösenden Körpers werden sich unter Umständen in einem Versuch ermitteln lassen.

Man trägt in das siedende Lösungsmittel zunächst einen geeigneten Körper von bekanntem Molekulargewicht ein, beobachtet die Erhöhung und fügt nun die Substanz von unbekanntem Molekulargewicht hinzu. Bei diesem Verfahren ist es möglich, auch Lösungsmittel von nicht einheitlicher Natur wie Petroleumäther, Ligroin, wässrigen Alkohol zu den Bestimmungen heranzuziehen. Auch lassen sich die Versuche bei beliebigen, wenn nur konstanten Drucken ausführen, deren Grösse nicht bekannt zu sein braucht (siehe den folgenden Abschnitt).

Änderung der molekularen Erhöhungen mit der Temperatur.

Da die molekulare Erhöhung durch die Formel $\frac{0{\cdot}02.T^2}{W}$ dargestellt wird, ergiebt sich von selbst ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur. Auf die geringe Änderung der Werte mit wechselndem Barometerstand habe ich schon hingewiesen.[1])

Weitere Änderungen entsprechen dem früher bei der Gefriermethode gesagten.[2]) Mit zunehmender Konzentration erhöht sich T und damit auch die molekulare Erhöhung. Mit der Temperatur ist aber auch die latente Verdampfungswärme veränderlich und zwar in entgegengesetztem Sinne, wodurch eine weitere Vergrösserung der molekularen Erhöhung herbeigeführt wird.

Wie man aus den nachfolgenden Verdampfungswärmen und molekularen Erhöhungen ersieht, sind die Abweichungen für grössere Temperaturdifferenzen recht beträchtliche und verdienen Berücksichtigung beim Sieden unter künstlich vermindertem oder vermehrtem Druck.

Lösungsmittel	Temperatur	Druck	Latente Verdampfungswärme	Molekulare Erhöhung
Schwefelkohlenstoff	16·2°	257 mm	88·4 Kal.	18·9°
	46·2°	760 „	84·8 „	24·0°
	76·2°	1841 „	80·2 „	30·4°
Äthyläther	4·97°	231 „	93·6 „	16·5°
	34·97°	760 „	90·1 „	21·1°
	64·97°	1997 „	83·0 „	27·5°
Äthylalkohol	48·3°	204 „	234·0 „	8·8°
	78·3°	760 „	214·9 „	11·5°
	108·3°	2246 „	195·3 „	14·9°
Wasser	70 °	233 „	557·7 „	4·2°
	100 °	760 „	536·4 „	5·2°
	130 °	2030 „	515·2 „	6·3°

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 552. 1889. [2]) Daselbst **2**, 740. 1888.

In der Tabelle sind die Werte für die Siedetemperaturen bei Normaldruck, sowie die Drucke für 30° darüber und darunter liegende Temperaturen enthalten.

Das Ansteigen der molekularen Erhöhungen mit der Temperatur erscheint innerhalb der gewählten Grenzen bei der graphischen Darstellung annähernd geradlinig. Bestimmungen bei vermindertem Druck und erniedrigter Temperatur können in der Praxis zweckmässig erscheinen um Zersetzungen hintanzuhalten, während vielleicht vermehrter Druck und erhöhte Temperatur im Interesse der Vergrösserung der Löslichkeit unter Umständen wünschenswert sind.

Abweichungen von den Normalwerten.

Bei den obigen Berechnungen der Molekulargewichte liegt die Annahme zu Grunde, dass die Siedepunktserhöhungen den Grammen Substanz proportional sind, welche zu 100 g Lösungsmittel gefügt werden (Berechnung I. Gewichtsprozente auf 100). Von den möglichen Änderungen der Eigenschaften des Lösungsmittels mit seiner Ausbreitung auf einen grösseren Raum ist abgesehen. Den obigen Versuchen zufolge wachsen aber in den meisten Fällen die Konzentrationen schneller als die Erhöhungen und die Molekulargewichte erfahren entsprechende Zunahmen.

Um eine Proportionalität herzustellen, hat früher Arrhenius bei der Gefriermethode vorgeschlagen[1]) die Konzentrationen nach Grammmolekeln pro Liter zu berechnen. Wenn man wieder von 100 g Lösungsmittel ausgeht, werden die Gehalte durch die Gramme Substanz dargestellt, welche in dem von dieser Menge Lösungsmittel ursprünglich ausgefüllten Raum enthalten sind (Berechnung II. Gramm-Volumprozente). Entsprechend der Menge zugefügter Substanz wird das Volumen der Lösung vermehrt (um so mehr wenn die Dichte abnimmt, weniger wenn sie zunimmt); dadurch erscheinen natürlich im Vergleich zur ersteren Berechnung die Prozentzahlen und Molekulargewichte herabgedrückt. Bei dem gewöhnlichen Ansteigen der Werte bedeutet dies im allgemeinen eine Annäherung an die Normalzahlen. Unberücksichtigt bleibt auch hier, dass mit steigender Konzentration das in immer kleineren Mengen vorhandene Lösungsmittel gezwungen wird, sich auf denselben Raum zu verbreiten.

Für diese Berechnungen muss das Verhältnis der spezifischen Gewichte des Lösungsmittels und der Lösung beim Siedepunkte bekannt sein. Der Einfachheit halber bestimmt man auch die Dichte der Lö-

[1]) Diese Zeitschr. 2, 491. 1888.

sung beim Siedepunkt des Lösungsmittels und bezieht auf siedendes Lösungsmittel gleich 1.

Zur Ausführung der Bestimmung werden nacheinander Lösungsmittel und Lösung in das Probierrohr *A* (Fig. 6) gebracht. Nach dem Einsenken der Spindel einer Westphalschen Wage, deren Wasserwert nicht bekannt zu sein braucht, erhitzt man in *B* etwas Lösungsmittel zum Sieden bis zur Konstanz des Gewichtes.

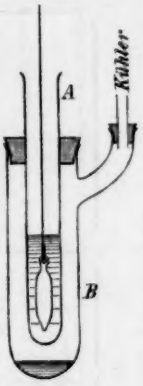


Fig. 6.

Die unten gebrauchten spezifischen Gewichte sind aus den in obigen Tabellen mitgeteilten Versuchswerten berechnet.

Meist wird das Resultat nicht wesentlich verändert, wenn man in der Berechnung II von den spezifischen Gewichten ganz absieht und der Bequemlichkeit halber annimmt, dass von 1 g Substanz der Raum von 1 g Lösungsmittel eingenommen werde. Als Konzentrationen erscheinen alsdann die Gramme Substanz in 100 g Lösung (Berechnung III. Gewichtsprozente in 100). Diese Berechnung hat Eykman[1]) für seine Bestimmungen bei der Gefriermethode benutzt.

In der folgenden Tabelle habe ich eine Anzahl der mitgeteilten Resultate nach den obigen drei Verfahren berechnet. Zunächst finden aus den Versuchsreihen die geringste und höchste Konzentration Berücksichtigung.

Wie die Zahlen unter Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff zur Genüge darthun, ist bei den Konzentrationen, mit welchen man eine Versuchsreihe zu beginnen pflegt, bei allen Rechnungen die Übereinstimmung der Werte eine fast vollständige.

In den Versuchen vom Eisessig an hat deshalb statt des ersten Versuchswertes nur die für grösste Verdünnung abgeleitete Zahl neben der theoretischen Erwähnung gefunden.

Bei Vergleichung der für die angewandten höchsten Konzentrationen berechneten Zahlen mit den Normalwerten findet man, dass im allgemeinen durch die Rechnungen II und III eine grössere Annäherung an dieselben erzielt wird. Eine ziemliche Beseitigung der Abweichungen findet in den allerdings zahlreichen Fällen statt, wo das Molekulargewicht nach Rechnung I langsam bis zu einer mässigen Höhe ansteigt.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 497. 1889.

Berechnungen nach den verschiedenen Verfahren.

Versuch Nr.	Substanz		I: g Substanz + 100 g Lösungsmittel (Gewichtsproz. auf 100)	I: Molekulargewicht	II: g-Substanz im Volumen von 100 g Lösungsmittel (Gramm-Volumprozent)	II: Molekulargewicht	III: g-Substanz in 100 g Lösung. (Gewichtsprozent in 100)	III: Molekulargewicht	Spez. Gew. beim Siedepunkt des Lösungsmittels. Siedendes Lösungsmittel=1
			Lösungsmittel: Benzol.						
2.	**Anthracen**	**178**	*1·20*	182	*1·19*	182	*1·19*	182	1·0030
			4·78	193	*4·61*	187	*4·56*	185	1·0119
6.	**Benzil**	**210**	*1·39*	216	*1·37*	213	*1·37*	213	1·0035
			9·43	238	*8·83*	223	*8·62*	218	1·0239
10.	**Äthylbenzoat**	**150**	*2·47*	163	*2·42*	160	*2·41*	160	1·0036
			17·46	172	*15·24*	149	*14·86*	145	1·0257
11.	**Benzoësäure-Anhydrid**	**226**	*1·22*	233	*1·21*	232	*1·21*	232	1·0034
			9·93	277	*9·28*	259	*9·03*	252	1·0277
17.	**Salicylsäure**	**138**	*0·75*	165	*0·74*	165	*0·74*	165	1·0023
			5·61	234	*5·40*	225	*5·31*	222	1·0173
18.	**Salol**	**216**	*1·40*	241	*1·39*	239	*1·38*	238	1·0038
			11·11	257	*10·30*	238	*10·00*	231	1·0302
19.	**Borneol**	**154**	*1·30*	159	*1·28*	157	*1·28*	157	1·0011
			9·10	184	*8·40*	170	*8·34*	169	1·0077
20.	**Acetophenonoxim**	**135**	*0·79*	151	*0·78*	149	*0·78*	149	1·0016
			9·11	210	*8·50*	196	*8·35*	192	1·0180
22.	**Acetanilid**	**135**	*1·45*	160	*1·43*	158	*1·43*	158	1·0034
			9·68	293	*9·03*	273	*8·83*	267	1·0224
			Lösungsmittel: Chloroform.						
23.	**Naphtalin**	**128**	*0·85*	131	*0·84*	129	*0·84*	129	0·9971
			11·66	133	*10·03*	114	*10·44*	119	0·9605
24.	**Kampfer**	**152**	*0·99*	150	*0·98*	148	*0·98*	148	0·9958
			10·93	138	*9·40*	119	*9·85*	125	0·9539

25.	Äthylbenzoat	150	*1·30*	156	*1·27*	152	*1·28*	153	0·9958
			12·99	139	*11·01*	118	*11·50*	123	0·9577
26.	Benzoësäure	122	*0·85*	199	*0·84*	197	*0·84*	197	0·9981
			8·61	226	*7·78*	204	*7·93*	208	0·9808
			Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.						
30.	Anthracen	178	*0·59*	173	*0·59*	173	*0·59*	173	0·9998
			4·02	178	*3·85*	171	*3·86*	171	0·9987
33.	Naphtalin	128	*1·05*	131	*1·04*	130	*1·04*	130	0·9982
			4·30	131	*4·09*	125	*4·12*	126	0·9926
37.	Kampfer	152	*1·02*	160	*1·01*	159	*1·01*	159	0·9973
			8·29	172	*7·49*	155	*7·66*	159	0·9782
41.	Benzoësäure	122	*1·49*	231	*1·47*	228	*1·47*	228	0·9990
			9·09	273	*8·28*	249	*8·33*	250	0·9941
			Lösungsmittel: Essigsäure.						
42.	Anthracen	178 (gef. 180)	*3·93*	171	*3·79*	165	*3·78*	165	1·0039
43.	Benzil	210 (gef. 215)	*10·67*	211	*9·78*	194	*9·64*	191	1·0144
44.	Benzoësäure	122 (gef. 123)	*12·34*	121	*11·17*	110	*10·98*	108	1·0170
46.	Natriumacetat	82 (gef. 68·7)	*6·91*	71·1	*6·76*	69·5	*6·46*	66·4	1·0459
			Lösungsmittel: Alkohol.						
50.	Benzil	210 (gef. 207)	*9·69*	252	*9·12*	237	*8·83*	229	1·0329
64.	Weinsäure	150 (gef. 155)	*21·46*	147	*19·78*	135	*17·67*	121	1·1194
65.	Traubensäure	150 (gef. 141)	*6·49*	154	*6·33*	150	*6·09*	144	1·0387
66.	Borneol	154 (gef. 155)	*15·06*	179	*13·48*	161	*13·09*	156	1·0300
67.	Acetophenonoxim	135 (gef. 125)	*12·97*	154	*11·99*	142	*11·48*	136	1·0444
68.	Acetanilid	135 (gef. 137)	*13·52*	159	*12·40*	146	*11·91*	140	1·0415
69.	Quecksilberchlorid	271 (gef. 264)	*30·08*	271	*29·09*	262	*23·12*	209	1·2582
70.	Lithiumchlorid	42·5 (gef. 38·8)	*4·55*	31·8	*4·56*	31·9	*4·35*	30·4	1·0494
72.	Jodkadmium	366 (gef. 345)	*19·49*	361	*19·05*	353	*16·31*	302	1·1680
73.	Jodnatrium	150 (gef. 121)	*14·35*	108	*13·97*	105	*12·55*	94·7	1·1134
74.	Kaliumacetat	98 (gef. 89·4)	*10·87*	102	*10·45*	98·1	*9·80*	92·0	1·0660

Versuch Nr.	Substanz		I: *g-Substanz + 100 g Lösungsmittel (Gewichtsproz. auf 100)*	I: Molekulargewicht	II: *g-Substanz im Volumen von 100 g Lösungsmittel (Gramm-Volumprozent)*	II: Molekulargewicht	III: *g-Substanz in 100 g Lösung. (Gewichtsprozent in 100)*	III: Molekulargewicht	Spez. Gew. beim Siedepunkt des Lösungsmittels. Siedendes Lösungsmittel=1
			Lösungsmittel: Äthylacetat.						
75.	Naphtalin	**128** (gef. 128)	*17·99*	150	*15·72*	131	*15·25*	127	1·0311
76.	Kampfer	**152** (gef. 157)	*19·04*	176	*16·25*	150	*15·99*	148	1·0161
77.	Benzoësäure	**122** (gef. 125)	*18·55*	144	*16·49*	128	*15·65*	121	1·0539
			Lösungsmittel: Äther.						
78.	Naphtalin	**128** (gef. 121)	*24·59*	152	*21·33*	132	*19·74*	122	1·0808
81.	Benzoësäure	**122** (gef. 118)	*22·10*	148	*19·78*	133	*18·10*	122	1·0929
			Lösungsmittel: Aceton.						
87.	Naphtalin	**128** (gef. 126)	*23·07*	155	*19·80*	133	*18·75*	126	1·0558
88.	Kampfer	**152** (gef. 147)	*20·63*	169	*17·75*	145	*17·10*	140	1·0382
90.	Benzoësäure	**122** (gef. 117)	*23·04*	130	*20·20*	114	*18·73*	105	1·0785
			Lösungsmittel: Wasser.						
91.	Mannit	**182** (gef. 189)	*19·26*	187	*17·25*	168	*16·15*	157	1·0682
92.	Rohrzucker	**342** (gef. 363)	*21·68*	356	*19·36*	318	*17·82*	292	1·0866
93.	Borsäure	**62** (gef. 67·2)	*17·27*	64·6	*15·56*	58·2	*14·73*	55·1	1·0·62
94.	Quecksilberchlorid	**271** (gef. 260)	*19·93*	319	*19·71*	315	*16·62*	266	1·1861
97.	Kadmiumjodid	**366** (gef. 366)	*21·20*	364	*20·79*	357	*17·49*	300	1·1887
100.	Natriumacetat	**82** (gef. 45·4)	*15·43*	42·9	*14·38*	40·0	*13·37*	37·2	1·0759

Werden die Erhöhungen beträchtlicher, so bleiben sie auch nach den anderen Rechnungen teilweise bestehen.

Zeigt das Molekulargewicht, wie bei Chloroform, keine Tendenz zu steigen, so wird dasselbe durch die letzteren Rechnungen leicht beträchtlich unter die Normalgrösse herabgedrückt.

Für die Praxis dürfte bei Lage der Dinge die Rechnung I als bequemste den Vorzug verdienen.

Die gewöhnliche gleichmässige Änderung der Versuchswerte bei Erhöhung der Konzentration ist bereits von Bredig[1]), sowie von Noyes[2]) bei der Gefriermethode diskutiert worden. Noyes zeigte, dass die Abweichungen durch eine lineare Formel darstellbar sind, für deren Ableitung besonders die Volumina der Molekeln der gelösten Substanz und des Lösungsmittels in Betracht kommen. In ganz entsprechender Weise lassen sich auch für die Siedemethode die Abweichungen beim sogenannten normalen Verhalten deuten.

Das am meisten bei den Säuren sich aussprechende anomale Verhalten habe ich bei der Gefriermethode aus einer Zusammenlagerung von Molekeln zu deuten versucht. Dass dabei das Lösungsmittel beteiligt sei und dieses Molekeln zusammenhalte — ähnlich wie es das Wasser in Verbindungen mit Bruchteilen von Krystallwasser thut — erscheint nicht glaubhaft, da eine Vermehrung des Lösungsmittels nicht eine Festigung, sondern gewöhnlich einen Zerfall des Molekularkomplexes zur Folge hat.

Bei Säuren wäre die Annahme, dass zwei oder mehr Molekeln durch chemische Affinitäten miteinander vereinigt bleiben, um so eher zulässig, als zum Beispiel von der Essigsäure Salze dargestellt sind, welche auf zwei und drei Molekeln Säure ein Atom Natrium oder Kalium enthalten. Die Vereinigung könnte in diesem Falle nach den Formeln:

$$CH_3\cdot\overset{OH}{\overset{|}{C}}{:}O;\quad CH_3\cdot\overset{OH}{\overset{|}{C}}\cdot O\cdot\overset{OH}{\overset{|}{C}}{:}O;\quad CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}\cdot O\cdot\overset{OH}{\overset{|}{C}}\cdot O\cdot\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{:}O$$

stattfinden und die Grösse der Molekeln würde von der Natur der Säuren und der Dissociationskraft des Lösungsmittels bedingt werden. Die Bildung derartiger komplizierterer Molekeln wäre nur so lange möglich, als labiler Wasserstoff vorhanden ist. In der That kommt es nicht mehr zur Bildung derselben, sobald der Hydroxyl-Wasserstoff durch ein Alkyl oder ein Säureradikal (Ester, Anhydride) ersetzt wird. Auch bei Ersatz des gesamten Hydroxyls durch ein Alkyl (Ketone) werden die genannten Anomalitäten nicht mehr beobachtet. Oxime

[1]) Diese Zeitschrift 4, 444. 1889. [2]) Daselbst 5, 53. 1890.

und Acetanilid würden durch Lösung einer Doppelbindung ebenfalls zur Bildung grösserer Molekularkomplexe befähigt sein. Schwieriger gestaltet sich die Sache für die Alkohole. Hier liesse sich eine Zusammenlagerung in ähnlicher Weise nur durch Erhöhung der Valenz des Sauerstoffatoms erklären. Nähme man an, dass Sauerstoff unter Umständen vierwertig auftreten könnte, so wären die Anomalien auf die gleichen Ursachen wie bei den Säuren zurückzuführen.

Zunächst erscheint es aber wünschenswert, die Verbindungen zu untersuchen, welche an Stelle des Sauerstoffs Schwefel, also ein Element enthalten, dessen wechselnde Valenz gesicherter erscheint.

Unmittelbar an diese Frage schliesst sich diejenige nach dem verschiedenen Dissociationsvermögen der Lösungsmittel, welches dieselbe Wirkung wie verschiedene Temperaturen hervorzubringen vermag. Im Anschluss an die Resultate, welche die Gefriermethode geliefert hatte, machte ich darauf aufmerksam, dass den Lösungsmitteln, welche die Anomalitäten zu beseitigen vermögen, ein acider Charakter zukomme, Essigsäure, Ameisensäure, Thymol, Phenol. Nachdem aber auch Alkohol, Äther, Äthylacetat, Aceton ein gleiches Verhalten gezeigt haben, erscheint das Dissociationsvermögen nicht an acide Eigenschaften gebunden. Man könnte versucht sein, dasselbe in einer besonderen Neigung des Lösungsmittels zu erblicken, sich mit gelösten Molekeln zusammen zu lagern, welche labilen Wasserstoff enthalten. Das Dissociationsvermögen würde dann darin bestehen, dass das Lösungsmittel die ersterwähnten Molekularkomplexe spaltet infolge des Bestrebens, sich selbst mit den Einzelmolekeln zu verbinden. Die Wirkung des Lösungsmittels müsste durch seine grössere Masse begünstigt werden. Man würde aber auch hier z. B. bei Äthyläther nicht wohl ohne Erhöhung der Wertigkeit des Sauerstoffs durchkommen. Sollte das Dissociationsvermögen auf der Zersetzung von Molekularkomplexen beruhen, so erscheinen die sogenannten normalen Werte als chemische, in eine Verbindung eintretende Molekulargewichte, während die vom Lösungsmittel wenig beeinflussten Werte, welche jetzt als anomale bezeichnet zu werden pflegen, sich als die eigentlich normalen, den Dampfdichten entsprechenden ergeben würden.

Das Schicksal dieser Ideen weiteren Versuchen überlassend, will ich nur noch für die Praxis bemerken, dass ausser dem Aceton $CH_3 \cdot \overset{O}{\overset{\|}{C}} \cdot CH_3$ die bis jetzt betrachteten dissociierenden Lösungsmittel nach dem Typus des besonders stark wirkenden Wassers $H \cdot O \cdot H$ zusammengesetzt sind (Essigsäure $CH_3 CO \cdot O \cdot H$, Alkohol $C_2 H_5 \cdot O \cdot H$, Äthyl-

acetat $C_2H_5 \cdot O \cdot COCH_3$, Äther $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$), und sich dadurch von den sogenannte Anomalien darbietenden Lösungsmitteln unterscheiden (Benzol C_6H_6, Chloroform $CHCl_3$, Schwefelkohlenstoff CS_2, Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$).

Inzwischen sind auch von anderer Seite Versuche mitgeteilt worden, aus Siedepunktsbestimmungen Molekulargewichte zu ermitteln.

H. Wiley[1]) führte einige Versuche mit wässrigen Lösungen aus. Für eine Anzahl Salze erhielt er das erwartete, für Rohrzucker und Oxalsäure dagegen nahezu das doppelte Molekulargewicht, was aber einfach darauf beruht, dass zur Bestimmung der molekularen Erhöhung Chlornatrium, einer der besten Elektrolyte, verwendet wurde. Auf diesen Fehler hat schon Ostwald aufmerksam gemacht.[2])

Da mir Wiley bezüglich der Methode ausdrücklich die Priorität zuerkennt, möchte ich darauf hinweisen, dass ich bereits selbst der früheren Siedeversuche Raoults gedacht habe.[3]) Gern begnüge ich mich mit dem Verdienst, die bequeme Verwendbarkeit der Methode für Molekulargewichtsbestimmungen zuerst dargethan und aus derselben ein Verfahren herausgebildet zu haben, welches nicht weniger der allgemeinsten Verwendung im Laboratorium fähig ist, als die Gefriermethode in der von mir angegebenen inzwischen noch verbesserten Form.[4])

An dieser Stelle möchte ich nachtragend hervorheben, dass W. Ostwald in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie (Leipzig, 1884) Band I, 418 und 817, gestützt auf die von Guldberg theoretisch abgeleitete Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigungen und Dampfspannungsverminderungen, zuerst auf die molekularen Beziehungen bei den letzteren aufmerksam gemacht hat. Durch die Umrechnung von Wüllners Versuchen mit wässrigen Salzlösungen gelang es ihm weiter (a. a. O. S. 405), eine annähernde Konstanz der „molekularen" Dampfspannungsverminderungen zu erkennen. Dass auch die Anregung zu meinen Versuchen über Molekulargewichtsbestimmungen von Herrn Prof. Ostwald ausgegangen ist, habe ich schon früher erwähnt.

Kürzlich sind auch von Raoult einige Siedeversuche mitgeteilt worden, bei welchen Essigsäure[5]) beziehungsweise Alkohol[6]) als Lösungsmittel Verwendung finden. Das beschriebene Verfahren veranlasst mich nicht, an dem meinigen irgend etwas zu ändern.

Zu meiner Befriedigung bestätigt Raoult, dass die von ihm als

---

[1]) Chem. N. **60**, 189—190. 1889.
[2]) Diese Zeitschr. **4**, 582.
[3]) Diese Zeitschr. **4**, 532. 1889.
[4]) Näheres darüber demnächst.
[5]) Diese Zeitschr. **5**, 423. 1890.
[6]) Ann. d. Chemie et Phys. **20**, 361. 1890.

„méthode dynamique" bezeichnete Siedemethode den Bedürfnissen der Chemiker besser als die barometrische Methode zu entsprechen scheine.

Nachträgliche Bemerkungen zur Praxis der Siedemethode.

Wie man bei der Gefriermethode vorzugsweise Eisessig verwendet, so empfiehlt sich für die Siedemethode besonders Äthyläther.

Sein grosses Lösungsvermögen, die chemische Indifferenz und die Leichtigkeit, mit welcher die gelösten Substanzen daraus wiedergewonnen werden können, zeichnen ihn vor anderen Lösungsmitteln aus; die Leichtflüchtigkeit und Dissociationskraft sind für die Bequemlichkeit und Sicherheit der Bestimmungen gleich vorteilhaft. Auch lässt die Grösse der molekularen Erhöhung nichts zu wünschen übrig.

Am wenigsten günstig liegen die Verhältnisse beim Wasser. Für elektrische Nichtleiter ist sein Lösungsvermögen gering, bei Elektrolyten müssen die Zahlen in der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens eine Ergänzung erfahren. Dabei liegt der Siedepunkt hoch und bei einer grossen spezifischen und Verdampfungswärme ist die molekulare Erhöhung sehr gering.

Die Löslichkeitsverhältnisse, die chemische Natur und die Flüchtigkeit der zu untersuchenden Substanzen werden in der Hauptsache dafür entscheidend sein, welches Lösungsmittel anzuwenden ist, und ob die Siede- oder Gefriermethode zweckdienlicher erscheint.

Für die relativ hochsiedenden gefrierbaren Lösungsmittel: Wasser, Eisessig, Benzol, Äthylenbromid wird man bei Substanzen, welche in der Kälte nicht zu schwer löslich sind, die Gefriermethode anwenden, schon weil bei dieser die zu beobachtenden Temperaturdifferenzen relativ grösser sind.

Die folgende Tabelle zeigt die Erniedrigungen und beziehungsweise Erhöhungen, welche 100 ccm Lösungsmittel durch eine Molekel gelöster Substanz erfahren:

Lösungsmittel	Siedemethode molek. Erhöh.	Gefriermethode molek. Erniedrig.	Dichte beim Siedepunkt bezogen auf Wasser von 4°.
Benzol	32·8	56·8	0·8149
Chloroform	26·0	—	1·4101
Schwefelkohlenstoff	19·4	—	1·2223
Äthylenbromid	32·5	53·8	1·9423
Essigsäure	26·9	37·1	0·9421
Äthylalkohol	15·6	—	0·7389
Äthylacetat	31·4	—	0·8302
Äthyläther	30·3	—	0·6968
Aceton	22·2	—	0·7518
Wasser	5·4	18·9	0·9587

Auch weil die Gefriermethode rascher und mit weniger Substanz zuverlässige Resultate giebt, wird man sie im allgemeinen bevorzugen.

Für die Ausführung der Siedeversuche hat sich die früher (a. a. O.) gegebene Anweisung bewährt. Besonders ist auf das richtige und konstante Sieden des Lösungsmittels zu achten. In einem Apparat von den angegebenen Dimensionen lässt man bei leichtflüchtigen Stoffen wie Äther, Schwefelkohlenstoff etwa alle 2—5 Sekunden einen Tropfen vom Kühler abfallen, bei schwerer flüchtigen, wie Alkohol, Benzol, Essigsäure alle 5—10 Sekunden. Bei Wasser genügt, wie mitgeteilt, ein Aufsteigen der heissen Dämpfe in das Rückflussrohr. Eine annähernd gleichmässige Erwärmung des Arbeitsraumes ist wünschenswert.

Um nicht mit Beobachten unnötig Zeit zu verlieren und die Geduld auf eine harte Probe zu stellen, bringt man die Flüssigkeit durch Einstellung der Flammenhöhe ins richtige Sieden und überlässt nun den Apparat zum Ausgleich der Temperaturen 2—3 Stunden sich selbst. Dann wird der Siedepunkt des Lösungsmittels sicher konstant gefunden. Von den nun folgenden Bestimmungen, welche in dem Einwerfen der Substanz und der Beobachtung der Erhöhung bestehen, beansprucht eine jede bei rasch löslichen Stoffen nur wenige Minuten.

Wenn beim Öffnen des seitlichen Tubus unter Aufdestillieren von Flüssigkeit die Temperatur etwas sinkt, so hat dies keine Bedeutung, da sie nach kurzer Zeit zur früheren Höhe wieder ansteigt, gleichviel, ob der Tubus offen bleibt oder wieder geschlossen wird[1]).

Herrn Dr. Eduard Voit, welcher mich bei einer Anzahl der Versuche mit vielem Geschick unterstützt hat, spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

Leipzig, physikalisch-chemisches Universitäts-Laboratorium von Professor W. Ostwald, 1889 und 1890.

[1]) Der Platindraht am Boden des Siedegefässes als Siedeerleichterung ist zwar stets vorteilhaft, aber für manche Lösungsmittel nicht unbedingt notwendig. Die Vorrichtung zur Siedeerleichterung steht unter Patentschutz (Deutsches Reichspatent Nr. 53217 vom 11. Sept. 1889) und wird von der Firma F. O. R. Götze in Leipzig angefertigt. Eine Abbildung der erwähnten grösseren Pastillenpresse (Komprimiermaschine von Hennig und Martin) findet sich in der Pharm. Zentralhalle **30**, 132. 1889.

Die Hypothese van't Hoffs über den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie.

Von

Ludwig Boltzmann,

Professor der theoretischen Physik an der Universität München.

§ 1. Einleitung. Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung sind bekannte Betrachtungen der kinetischen Gastheorie, welche ich der Vollständigkeit halber hier kurz wiederhole. Es sei der Druck eines Gases auf eine der yz - Ebene parallele Wand vom Flächeninhalte 1 zu bestimmen. Die positive Abscissenaxe ziehn wir senkrecht zur Wand von der Seite, wo sich das Gas befindet, nach der entgegengesetzten Seite hin. Jedes Mal, wenn ein Molekül in die Wirkungssphäre der Wand gerät, üben Molekül und Wand Wechselwirkung aufeinander aus, wodurch einesteils die Geschwindigkeitsrichtung des Moleküls von der Wand abgekehrt, andersteils auf letztere ein Druck ausgeübt wird. Der Gesamtdruck p, welcher auf die Wand wirkt, ist die Summe aller Druckkräfte, welche die verschiedenen in ihrem Wirkungsbereiche befindlichen Moleküle auf dieselbe in der Richtung der positiven Abscissenaxe ausüben. Da in jedem Momente sehr viele Moleküle anfliegen, so ist es nicht gerade notwendig ein Zeitmittel zu nehmen, aber erlaubt ist dies zweifellos. Man kann sich die Sache so denken, dass an jedem Punkte der Wand der Druck bald Null, bald, wenn gerade ein Molekül anfliegt, sehr gross ist. Der mittlere Druck an jeder Stelle ist also das Zeitmittel aus allen diesen Kräften, welche von den anfliegenden Molekülen zu verschiedenen Zeiten auf die betreffende Stelle ausgeübt werden.

Übe ein Molekül während der Zeit dt die Kraft X in normaler Richtung auf die Wand gegen die positiven Abscissen hin gerichtet aus, so ist also $\Sigma\int X\,dt$ das Zeitintegral der Gesamtkraft, welche während einer längern Zeit t von den verschiedenen anfliegenden Molekülen auf die Wand ausgeübt wird; die Summe ist über alle während der Zeit t anfliegenden Moleküle zu erstrecken.

1) $$\frac{1}{t}\Sigma\int X\,dt=p$$

ist also der mittlere Druck. Da Wirkung und Gegenwirkung gleich aber entgegengesetzt gerichtet ist, so ist die Veränderung der Geschwindigkeitskomponente u eines Moleküls senkrecht zur Wand durch die Gleichung

$$m\frac{du}{dt} = -X$$

gegeben. Ist daher u die Geschwindigkeitskomponente, mit welcher ein Molekül gegen die Wand anfliegt, u' diejenige, mit der es die Wand wieder verlässt, so ist für jedes auftreffende Molekül

$$\int X\,dt = m(u - u'),$$

Substituieren wir dies in die Formel 1), so folgt zunächst:

2) $$p = \frac{1}{t}\Sigma mu - \frac{1}{t}\Sigma mu',$$

Um zunächst Σmu zu berechnen, ist noch zu bestimmen, wie viel Moleküle in der Zeit t auf die Wand so auftreffen, dass ihre Geschwindigkeiten zwischen gewissen Grenzen eingeschlossen sind. Die Anzahl derjenigen Moleküle in der Volumeneinheit, für welche die in den Richtungen der Koordinatenaxen geschätzten Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen

3) $$u \text{ und } u + du,\ v \text{ und } v + dv,\ w \text{ und } w + dw$$

liegen, sei durchschnittlich

$$f(uvw)\,du\,dv\,dw\ ^{1}).$$

Von diesen Molekülen werden in einer sehr kurzen Zeit τ gerade diejenigen auf die Wand aufstossen, welche sich im Momente des Beginnes der Zeit τ in einem Cylinder von der Basis 1 und der Höhe $u\tau$ befinden, deren Anzahl also

4) $$u\tau f\,du\,dv\,dw$$

ist. Da im stationären Zustande offenbar die Zahl der während einer gewissen Zeit aufstossenden Moleküle der Länge dieser Zeit proportional ist, so ist die Zahl der Moleküle, welche auf die Wand in der Zeit t so aufstossen, dass ihre Geschwindigkeitskomponenten vor dem Auftreffen zwischen den Grenzen 3) liegen:

5) $$ut f\,du\,dv\,dw.$$

Diese Zahl mit mu multipliziert und über alle möglichen Werte der Variablen integriert, liefert den Ausdruck Σmu der Formel 2).

Da nur Moleküle mit positivem u die Wand treffen können, so ist also:

---

[1]) Die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist dann:

$$N = \iiint_{-\infty}^{+\infty} du\,dv\,dw\,f.$$

$$\Sigma m u = t \int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} dw\, m u^2 f.$$

Nimmt man als selbstverständlich an, dass der Vorgang des Hinwegfliegens der Moleküle im Mittel symmetrisch zu dem des Hinzufliegens vor sich geht, so erhält man die 2. Summe der Gleichung 2), indem man $u' = -u$ setzt und bezüglich u von $-\infty$ bis 0 integriert, während sonst alles unverändert bleibt. Beide Summen zusammen liefern daher

$$6) \qquad p = \iiint_{-\infty}^{+\infty} du\, dv\, dw\, m u^2 f = N m \overline{u^2},$$

wobei in bekannter Weise

$$\overline{u^2} = \left(\iiint_{-\infty}^{+\infty} du\, dv\, dw\, u^2 f\right) : N$$

den Mittelwert von u^2 bezeichnet und selbstverständlich

$$3\overline{u^2} = 3\overline{v^2} = 3\overline{w^2} = c^2$$

d. h. gleich dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate ist.

§ 2. Der osmotische Druck. Von diesen bekannten Betrachtungen wollen wir nun folgende Anwendung machen. Wir betrachten ein cylindrisches Gefäss vom Querschnitte 1 ganz mit einer Flüssigkeit gefüllt und in der Mitte durch ein Diaphragma in 2 Abteilungen geteilt. Jede Abteilung sei durch einen Stempel verschlossen. Der Druck, der auf dem einen Stempel lastet, ist willkürlich, der auf dem 2. sei aber so gewählt, dass Gleichgewicht herrscht. In der einen (linken) Abteilung sei in der Flüssigkeit eine kleine Quantität Salz gelöst; das Diaphragma sei für die Flüssigkeitsmoleküle permeabel, für die Salzmoleküle dagegen impermeabel. Die Abscissenaxe sei parallel der Axe des Cylinders, ihre positive Seite nach rechts gerichtet, also von der Salzlösung abgekehrt. Da die Lösung sehr verdünnt ist, so können die Salzmoleküle nur verschwindend selten mit andern Salzmolekülen in Wechselwirkung kommen. Die Kräfte, durch welche sie am Diaphragma stets zur Umkehr gezwungen werden, gehn natürlich hauptsächlich vom Diaphragma aus, können aber möglicherweise auch durch Anwesenheit der Flüssigkeitsmoleküle etwas modifiziert werden. Die Grenze, wo die Wirkung des Diaphragma aufhört, wird sich wohl nicht mathematisch scharf bestimmen lassen; doch wird es sicher eine dem Diaphragma parallele mathematische Ebene in geringer Entfernung von diesem geben, von der man behaupten kann, dass jenseits derselben eine Wechselwirkung zwischen Salzmolekülen und Diaphragma nicht mehr stattfindet. Eine solche Ebene wollen wir ins Auge fassen und sie die kritische Ebene nennen. Es braucht zwar nicht jedes Salzmolekül in dem Momente,

wo es von der linken Seite dieser Ebene auf die rechte dem Diaphragma zugewendete Seite tritt (diese Ebene überschreitet), sofort mit dem letzteren in Wechselwirkung zu treten, ja es kann sogar der Fall eintreten, dass ein Salzmolekül selbst nach ihrer Überschreitung lediglich durch die Wirkung der Flüssigkeitsmoleküle wieder zur Umkehr gebracht wird, ohne dass es überhaupt zur Wechselwirkung mit dem Diaphragma gelangte. Trotzdem kann und soll jedenfalls diese kritische Ebene so gelegt sein, dass die Mehrzahl der Moleküle, welche sie überschreiten, auch thatsächlich mit dem Diaphragma in Wechselwirkung treten.

Die Salzmoleküle bewegen sich im allgemeinen zwar nicht während einer endlichen Zeit in geradliniger Bahn; da aber die kritische Ebene eine mathematische Ebene ist und die Zeit τ im Ausdrucke 4) beliebig klein gewählt werden kann, so kann der Weg jedes Salzmoleküls in dem bei Ableitung dieses Ausdrucks benutzten Cylinder von der Basis 1 und der Höhe $u\tau$ trotzdem als geradelinig betrachtet werden. Es giebt daher auch im jetzt betrachteten Falle der Ausdruck 5) die Zahl der Salzmoleküle, welche in der Zeit t die kritische Ebene so überschreiten, dass im Momente des Überschreitens ihre Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen 3 liegen.

$f(uvw)\,du\,dv\,dw$ bedeutet selbstverständlich jetzt die Anzahl der Salzmoleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeitskomponenten durchschnittlich zwischen eben diesen Grenzen liegen. Alle Salzmoleküle, welche die kritische Ebene überschritten haben, werden nach kurzer Zeit wieder durch dieselbe Ebene in die mit Lösung erfüllte linke Abteilung des Gefässes zurückkehren. Sei u die Geschwindigkeitskomponente irgend eines Salzmoleküls beim Eintritte, u' die beim Austritte aus der kritischen Ebene, so ist jedenfalls wieder

$$-\int X\,dt = m\,(u - u'),$$

wobei X die Kraftkomponente senkrecht zum Diaphragma nach rechts ist, welche während eines Zeitmomentes dt auf das Salzmolekül wirkt und das Integrale über die ganze Zeit zu erstrecken ist, während welcher sich das Salzmolekül links von der kritischen Ebene befindet. Der Kraft X entspricht eine Gegenwirkung, welche teils auf die Flüssigkeit, teils auf das Diaphragma, jedenfalls aber nicht in erheblicher Weise auf andere Salzmoleküle ausgeübt wird. Heisse derjenige Theil der Gegenwirkung, welcher auf die Flüssigkeit entfällt, s_f, der, welcher auf das Diaphragma entfällt, s_d, so ist

$$s_f + s_d = -X.$$

Die Richtung der Kräfte s_f und s_d wurde, weil selbstverständlich senkrecht zum Diaphragma, in der Bezeichnung nicht besonders zum Ausdrucke gebracht.

Die gesamte Kraft also, welche von dem Salze auf das Diaphragma und die Flüssigkeit zusammen ausgeübt wird, ist:

$$\frac{1}{t}\Sigma f s_f\,dt + \frac{1}{t}\Sigma f s_d\,dt = \frac{1}{t}\Sigma m u - \frac{1}{t}\Sigma m u'$$

Das erste Glied der linken Seite dieser Gleichung stellt die Kraft dar, welche von den Salzmolekülen auf die Gesamtheit der Flüssigkeit ausgeübt wird, da ein ganz im Innern der Flüssigkeit weit vom Diaphragma entfernt befindliches Salzmolekül von der Flüssigkeit Kräfte erfährt, bei denen im Durchschnitte jedenfalls weder die Richtung nach rechts noch die nach links vorwiegen kann. Ebenso bezeichnet das 2. Glied die Kraft, welche alle Salzmoleküle durchschnittlich auf das Diaphragma ausüben, daher wollen wir das 1. mit S_f, das 2. mit S_d bezeichnen und erhalten so:

$$7) \qquad S_f + S_d = \frac{1}{t}\Sigma m u - \frac{1}{t}\Sigma m u'.$$

Die Moleküle des Diaphragmas werden im allgemeinen auch mit den benachbarten Flüssigkeitsmolekülen in Wechselwirkung stehn und jedenfalls ist die gesamte Kraft D_f, welche das Diaphragma auf die gesamte Flüssigkeitsmasse ausübt, gleich und entgegengesetzt bezeichnet als die Kraft F_d, mit welcher umgekehrt die Flüssigkeit auf das Diaphragma wirkt. Im Zustande des Gleichgewichtes kann keine Kraft existieren, welche die Flüssigkeit nach der einen oder andern Seite des Diaphragmas zu treiben sucht; in diesem Zustande muss also sein

$$S_f + D_f = S_f - F_d = 0$$

In diesem Falle können wir also die Gleichung 7) auch so schreiben:

$$8) \qquad F_d + S_d = \frac{1}{t}\Sigma m u - \frac{1}{t}\Sigma m u'.$$

Vergleichen wir die rechte Seite dieser Gleichung mit der Gleichung 2), so sehn wir, da alle weiteren Rechnungen hier genau so wie im § 1 durchgeführt werden können, dass die gesamte Resultierende aller Druckkräfte, welche die in beiden Abteilungen enthaltene Flüssigkeit und Lösung auf das Diaphragma ausübt, „der osmotische Druck", genau so gross ist, als ob die Salzmoleküle allein in Gasform bei gleicher Temperatur den von der Salzlösung eingenommenen Raum erfüllten, vorausgesetzt, dass die mittlere lebendige Kraft des Schwerpunkts für ein Salz- und ein Gasmolekül bei gleicher Temperatur dieselbe ist. Sollte

etwa an den Salzmolekülen Krystallwasser oder sonst ein Anhang von der Flüssigkeit haften, so müsste natürlich diesem ganzen Komplexe dieselbe mittlere lebendige Kraft des Schwerpunktes wie einem Gasmoleküle bei gleicher Temperatur zugeschrieben werden.

§ 3. Diffusion. Da semipermeable Diaphragmen eine vielleicht nicht realisierbare Abstraktion sind, so könnten Zweifel entstehn, ob im obigen auch der Beweis enthalten sei, dass derselbe mathematische Ausdruck 6) auch den Druck angiebt, mit welchem bei der Diffusion das Salz von den Stellen stärkerer gegen die schwächerer Konzentration hingetrieben wird[1]). Diesem Falle sollen deshalb noch einige Worte gewidmet werden.

In einem cylindrischen Gefässe vom Querschnitte 1 soll sich eine Lösung befinden, in welcher irgend eine stationäre Bewegung (Diffusion, Elektrolyse oder ähnliches) stattfindet. Der Zustand soll an allen Stellen, die in einer und derselben zur Cylinderaxe (zugleich Abscissenaxe) senkrechten Ebene liegen, derselbe sein. Unter einer kritischen Ebene verstehn wir jetzt eine beliebige derartige zur Abscissenaxe senkrechte Ebene. Die Anzahl der Moleküle, welche durch dieselbe in der Zeit t von der Seite der negativen gegen die Seite der positiven Abscissen (von links nach rechts) so gehen, dass im Momente ihres Eintrittes in die kritische Ebene deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen 3 liegen, ist durch den Ausdruck 5 gegeben. Genau ebenso gross ist die Zahl der Moleküle, welche durch die gleiche kritische Ebene von rechts nach links unter sonst gleichen Umständen gehn, nur dass deren Komponente in der Richtung der x-Axe zwischen $-u$ und $-u-du$ liegt. Die erst genannten Moleküle haben die Bewegungsgrösse mu. Die gesamte Bewegungsgrösse G, welche durch alle von links nach rechts die kritische Ebene passierenden Moleküle der Gesamtheit der auf der rechten Seite befindlichen Moleküle zugeführt wird, ist also

$$t\int_0^{\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} dw\, mu^2 f.$$

Die von rechts nach links durch dieselbe kritische Ebene tretenden Moleküle vermindern den Betrag G um

$$-t\int_{-\infty}^{0} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} dw\, mu^2 f.$$

Im ganzen erfährt daher die Grösse G während der Zeiteinheit durch alle Moleküle, welche die kritische Ebene von rechts nach links und umgekehrt passieren, einen Zuwachs, welcher genau wieder gleich der durch Formel 6) definierten Grösse p ist. Denken wir uns noch

[1]) W. Nernst, diese Zeitschr. **2**, 613. 1888.

eine 2. kritische Ebene rechts von der ersten und parallel zu ihr in der Distanz dx von derselben, so erfährt die Bewegungsgrösse der Salzmoleküle, welche sich links von der zweiten kritischen Ebene befinden, durch das Hindurchtreten der Salzmoleküle nach rechts und links durch jene 2. kritische Ebene den Zuwachs

$$-p-\frac{dp}{dx}dx$$

in der Zeiteinheit. Die Bewegungsgrösse g derjenigen Salzmoleküle, welche in der kritischen Schicht d. h. im Zwischenraume zwischen beiden kritischen Ebenen liegen, erfährt also durch den gesamten Ein- und Austritt von Salzmolekülen durch beide kritischen Ebenen in der Zeiteinheit den Zuwachs

$$-\frac{dp}{dx}dx.$$

Wir haben somit das uns vorgesteckte Ziel erreicht, indem wir bewiesen haben, dass das Aus- und Einwandern der Salzmoleküle durch die beiden kritischen Ebenen auf die Bewegungsgrösse der zwischen denselben enthaltenen Salzmoleküle genau denselben Effekt hat, als ob auf dieselben von links nach rechts der Druck p, von rechts nach links der Druck

$$p+\frac{dp}{dx}dx$$

wirken würde und dass dabei die Grösse p durch den Ausdruck 6) gegeben ist, der auch den Druck bestimmen würde, wenn sich die Salzmoleküle im gleichen Raume bei gleicher Temperatur als Gasmoleküle bewegen würden.

Im stationären Zustande muss der obige Zuwachs $-\frac{dp}{dx}dx$ an Bewegungsgrösse den in der kritischen Schicht enthaltnen Salzmolekülen anderweitig fortwährend wieder entzogen werden. Hätten wir es mit Gasmolekülen zu thun, so wäre ohne weiteres klar, dass dies nur durch äussere Kräfte geschehn könnte. Bei den Salzmolekülen ist diesen äussern Kräften, da wir wegen der grossen Verdünnung die Kräfte der Salzmoleküle aufeinander vernachlässigen können, nur noch die Einwirkung der Flüssigkeitsmoleküle beizuzählen. Setzen wir voraus, dass diese Einwirkung aus einem Widerstande besteht, der der mittleren Geschwindigkeit proportional ist, mit welcher die Salzmoleküle in ihrer Gesamtheit in der Lösung fortwandern, worauf weiter einzugehn hier nicht meine Absicht ist, und fügen noch die elektrischen Kräfte etc. hinzu, so erhalten wir genau die Gleichungen, welche Nernst, Arrhenius, Planck etc. aufstellen.

München, den 1. November 1890.

Zur Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten.

Von

Dr. J. W. Doyer.

Nach dem Gesetze von Henry ist die Menge eines Gases, welche von einer gegebenen Flüssigkeit aufgenommen wird, bei einer bestimmten Temperatur dem Druck des Gases proportional. Die Prüfung dieses Gesetzes ist bis jetzt hauptsächlich geschehen durch Untersuchungen nach der Methode von Bunsen, indem das Gas mit der Flüssigkeit in einem Absorptiometer geschüttelt wurde.[1]) Diese Methode ist von Bunsen und seinen Schülern und später von Khanonikow und Luginin[2]) angewendet. Carius,[3]) Roscoe und Dittmar,[4]) Sims[5]) änderten die Methode in der Art ab, dass sie bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck einen Strom des Gases durch eine bestimmte Menge Flüssigkeit führten, bis diese gesättigt war. Watts[6]) endlich brachte das Gas mit der Flüssigkeit in Berührung, indem er z. B. ein Gemenge von Luft und Ammoniak durch eine kleine Wassermenge von konstanter Temperatur leitete, bis die Sättigung eingetreten war.

Es ist nun zu erwarten, dass das Gesetz, wonach die Löslichkeit von dem Drucke abhängt, auch nach einer anderen Methode zu bestimmen ist. Wenn man nämlich eine bekannte Menge eines indifferenten Gases durch Lösungen von bestimmter Konzentration bei bekannter Temperatur leitet, so kann aus der mitgeführten Menge des gelösten Stoffes die der Konzentration zugehörende Spannung berechnet werden, wenn wenigstens angenommen werden kann, dass die Konzentration sich während des Versuches nicht ändert.

Diese Methode müsste von der bis jetzt gebrauchten verschiedene Vorteile haben. Sie zeigt wahrscheinlich kleinere Druckunterschiede an; sie ist leichter in der Ausführung und sie kann auch angewendet werden bei Lösungen von Stoffen, die bei der gewöhnlichen Temperatur nicht gasförmig sind.

---

[1]) Bunsens Gasometrische Methoden. [2]) Ann. ch. ph. (4) **11**, 412. 1867. [3]) Lieb. Ann. **99**, 129. 1856. [4]) Lieb. Ann. **112**, 327. 1859. [5]) Lieb. Ann. **118**, 333. 1861. [6]) Lieb. Ann. Suppl. **3**, 227. 1865.

eine 2. kritische Ebene rechts von der ersten und parallel zu ihr in der Distanz dx von derselben, so erfährt die Bewegungsgrösse der Salzmoleküle, welche sich links von der zweiten kritischen Ebene befinden, durch das Hindurchtreten der Salzmoleküle nach rechts und links durch jene 2. kritische Ebene den Zuwachs

$$-p-\frac{dp}{dx}dx$$

in der Zeiteinheit. Die Bewegungsgrösse g derjenigen Salzmoleküle, welche in der kritischen Schicht d. h. im Zwischenraume zwischen beiden kritischen Ebenen liegen, erfährt also durch den gesamten Ein- und Austritt von Salzmolekülen durch beide kritischen Ebenen in der Zeiteinheit den Zuwachs

$$-\frac{dp}{dx}dx.$$

Wir haben somit das uns vorgesteckte Ziel erreicht, indem wir bewiesen haben, dass das Aus- und Einwandern der Salzmoleküle durch die beiden kritischen Ebenen auf die Bewegungsgrösse der zwischen denselben enthaltenen Salzmoleküle genau denselben Effekt hat, als ob auf dieselben von links nach rechts der Druck p, von rechts nach links der Druck

$$p+\frac{dp}{dx}dx$$

wirken würde und dass dabei die Grösse p durch den Ausdruck 6) gegeben ist, der auch den Druck bestimmen würde, wenn sich die Salzmoleküle im gleichen Raume bei gleicher Temperatur als Gasmoleküle bewegen würden.

Im stationären Zustande muss der obige Zuwachs $-\frac{dp}{dx}dx$ an Bewegungsgrösse den in der kritischen Schicht enthaltnen Salzmolekülen anderweitig fortwährend wieder entzogen werden. Hätten wir es mit Gasmolekülen zu thun, so wäre ohne weiteres klar, dass dies nur durch äussere Kräfte geschehn könnte. Bei den Salzmolekülen ist diesen äussern Kräften, da wir wegen der grossen Verdünnung die Kräfte der Salzmoleküle aufeinander vernachlässigen können, nur noch die Einwirkung der Flüssigkeitsmoleküle beizuzählen. Setzen wir voraus, dass diese Einwirkung aus einem Widerstande besteht, der der mittleren Geschwindigkeit proportional ist, mit welcher die Salzmoleküle in ihrer Gesamtheit in der Lösung fortwandern, worauf weiter einzugehn hier nicht meine Absicht ist, und fügen noch die elektrischen Kräfte etc. hinzu, so erhalten wir genau die Gleichungen, welche Nernst, Arrhenius, Planck etc. aufstellen.

München, den 1. November 1890.

Zur Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten.

Von

Dr. J. W. Doyer.

Nach dem Gesetze von Henry ist die Menge eines Gases, welche von einer gegebenen Flüssigkeit aufgenommen wird, bei einer bestimmten Temperatur dem Druck des Gases proportional. Die Prüfung dieses Gesetzes ist bis jetzt hauptsächlich geschehen durch Untersuchungen nach der Methode von Bunsen, indem das Gas mit der Flüssigkeit in einem Absorptiometer geschüttelt wurde.[1]) Diese Methode ist von Bunsen und seinen Schülern und später von Khanonikow und Luginin[2]) angewendet. Carius,[3]) Roscoe und Dittmar,[4]) Sims[5]) änderten die Methode in der Art ab, dass sie bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck einen Strom des Gases durch eine bestimmte Menge Flüssigkeit führten, bis diese gesättigt war. Watts[6]) endlich brachte das Gas mit der Flüssigkeit in Berührung, indem er z. B. ein Gemenge von Luft und Ammoniak durch eine kleine Wassermenge von konstanter Temperatur leitete, bis die Sättigung eingetreten war.

Es ist nun zu erwarten, dass das Gesetz, wonach die Löslichkeit von dem Drucke abhängt, auch nach einer anderen Methode zu bestimmen ist. Wenn man nämlich eine bekannte Menge eines indifferenten Gases durch Lösungen von bestimmter Konzentration bei bekannter Temperatur leitet, so kann aus der mitgeführten Menge des gelösten Stoffes die der Konzentration zugehörende Spannung berechnet werden, wenn wenigstens angenommen werden kann, dass die Konzentration sich während des Versuches nicht ändert.

Diese Methode müsste von der bis jetzt gebrauchten verschiedene Vorteile haben. Sie zeigt wahrscheinlich kleinere Druckunterschiede an; sie ist leichter in der Ausführung und sie kann auch angewendet werden bei Lösungen von Stoffen, die bei der gewöhnlichen Temperatur nicht gasförmig sind.

---

[1]) Bunsens Gasometrische Methoden. [2]) Ann. ch. ph. (4) **11**, 412. 1867. [3]) Lieb. Ann. **99**, 129. 1856. [4]) Lieb. Ann. **112**, 327. 1859. [5]) Lieb. Ann. **118**, 333. 1861. [6]) Lieb. Ann. Suppl. **3**, 227. 1865.

Ich habe versucht nach diesem Prinzip eine Methode auszuarbeiten und bin schliesslich bei der folgenden Einrichtung stehen geblieben.

Ausführung der Versuche.

Die Lösung von bekannter Konzentration wird in einen Apparat gebracht, wie Will und Bredig[1]) für ihre Molekulargewichtsbestimmung anwandten. Dieser Apparat ist für dergleichen Versuche sehr zweckmässig. Der Luftstrom passiert der Reihe nach neun Kugeln, die mit der Lösung gefüllt sind. Der gelöste Stoff wird also hauptsächlich den ersten Kugeln entnommen werden und die Lösung in der letzten Kugel wird ihre Konzentration bei richtigem Verhältnis nur unbedeutend zu ändern brauchen. Bei einigen Versuchen wurde diese Voraussetzung geprüft. Hinter dem Apparat von Will und Bredig wurde ein *U*-förmiges Kontroll-Röhrchen angebracht, das mit der nämlichen Lösung gefüllt war. Die Konzentration wurde vor und nach dem Versuche bestimmt, sie zeigte sich fast ungeändert. So entsprachen, bei einem Versuche mit einer Lösung von Ammoniak, 10 cc der Lösung 25·15 cc $^1/_5$ normal Schwefelsäure. Das angehängte Röhrchen war gefüllt mit 2 cc der Lösung; nach Beendigung des Versuches förderten diese 2 cc 4·95 cc $^1/_5$ normale Schwefelsäure.

Die Anordnung der Versuche war nun folgende. Der Kugelapparat war in ein Wasserbad getaucht, das mittels eines Rührwerkes, durch eine Raabesche Turbine getrieben, in allen Teilen gleiche Temperatur erhielt. Der Luftstrom wurde erzeugt, indem man, mittelst Verdrängung durch Wasser, die Luft aus einer Flasche trieb, die mit Quecksilber beschwert und in ein mit Wasser gefülltes Gefäss gestellt war. Die Temperatur der Luft blieb hierdurch fast konstant und konnte leicht bestimmt werden. Die durchgeleitete Luftmenge wurde gefunden aus dem Volum des eingedrungenen Wassers. Der Luftstrom passierte nun der Reihe nach eine Bleirohrspirale, in welcher die durchgeleitete Luft die Temperatur des Wasserbades annimmt, den etwas schräg gestellten Kugelapparat und ein *U*-Röhrchen[2]), die alle in das Wasserbad getaucht waren, und gelangte schliesslich in einen Apparat von Will und Varrentrapp, wo der vom Luftstrom aus der Lösung aufgenommene Dampf absorbiert wurde. Der Luftstrom wurde so reguliert, dass die Durchleitung von 2300 cc Luft ungefähr drei Stunden brauchte.

---

[1]) Berl. Ber. 1889. 1084.

[2]) Dieses *U*-Röhrchen ist nötig um etwa ausserhalb des Wasserbades kondensierten Dampf, der sonst in den Will- und Bredigschen Apparat zurückfliessen würde, zurückzuhalten.

Schliesslich muss ich noch folgendes hervorheben. Die Voraussetzung, dass die Konzentration der Lösung in der letzten Kugel sich nicht oder kaum ändert, trifft natürlich nur dann zu, wenn die vom Dampf aufgenommene Menge des gelösten Stoffes ein nicht sehr grosser Bruchteil ist der totalen gelösten Menge. Der Apparat von Will und Bredig fasst nicht viel mehr als 60 cc; wenn nun 2300 cc Luft durchgeführt wurde, waren bei Lösungen von Diäthyl-, Trimethyl-, Triäthyl- und Dipropylamin die mitgeführten Mengen etwa die Hälfte und mehr der totalen gelösten Menge. Es war also nicht mehr zu erwarten, dass die Konzentration der Lösung in der letzten Kugel ungeändert geblieben war. Besondere Versuche mit dem oben erwähnten Kontroll-Röhrchen haben gezeigt, dass die Konzentration sich wirklich sehr merkbar geändert hatte.[1]) Erst bei Durchführung von einer geringeren Luftmenge traf die Voraussetzung wieder zu; so bei Diäthylaminlösung, wenn ein Liter Luft durchgeleitet war. Bei einem Versuche entsprachen z. B. 10 cc der Lösung 10·52 cc $^1/_5$ normal Schwefelsäure; die 2 cc des Kontroll-Röhrchens forderten nach Beendigung des Versuches 2·1 cc $^1/_5$ normal Schwefelsäure. Bei einem zweiten Versuche entsprachen 10 cc der Lösung 5·02 cc $^1/_5$ normal Schwefelsäure und die 2 cc des Kontroll-Röhrchens 0·98 cc $^1/_5$ normal Schwefelsäure. Die Methode ist also auch anwendbar bei den höheren Aminen, wenn man grössere Apparate zur Verfügung hat oder geringere Quantitäten Luft durchleitet. Im letzten Falle wurden aber die Resultate weniger genau, und so stimmen dann auch meine Zahlen für Diäthylamin schon weniger gut, als die anderen.

Berechnung der Versuche.

Die Berechnung des Druckes vom gelösten Körper geschieht nun in folgender Weise.

V Liter Luft wurden bei einem Barometerdrucke B und einer Temperatur t aus der Flasche geleitet durch die Lösung mit dem Drucke x und einer Temperatur T und führen g Gramm des gelösten Stoffes mit. Das durchgeleitete Luftvolum ist also:

$$V\frac{1+\alpha T}{1+\alpha t}\cdot\frac{B}{B-x-W_{T-t}}$$

W_{T-t} ist der Unterschied zwischen dem Drucke des Wasserdampfes bei T^0 (die Temperatur des Wasserbades) und t^0 (die Temperatur der Luft in der Flasche). Streng genommen müsste hierbei in Betracht gezogen

[1]) Trotzdem blieben beim nämlichen Stoffe die Spannungen proportional mit den Konzentrationen der Lösungen.

werden die Dampfdruckverminderung des Wassers infolge des gelösten Stoffes. Nun ist aber $\frac{f'}{f} = \frac{N}{N+n}$; also in Wasser für Normallösung $\frac{\frac{1000}{18}}{\frac{1000}{18}+1}$ = etwa $\frac{55}{57}$; so dass die Dampfdruckverminderung des Wasserdampfes in diesem Falle ungefähr $\frac{1}{57}$ ist. Da nun die angewendeten Lösungen höchstens normal und meist weniger konzentriert waren, habe ich gemeint auf diese Korrektion verzichten zu können.

Das Gewicht von einem Liter des gelösten Gases bei 0° und 760 mm sei γ, dann ist das Gewicht von einem Liter bei T^0 und einem Drucke x:

$$\gamma \frac{1}{1+\alpha T} \times \frac{x}{760};$$

also das Gewicht g des Gases, das mitgeführt wird:

$$\gamma \frac{1}{1+\alpha T} \times \frac{x}{760} \times \frac{V(1+\alpha T) \times B}{(1+\alpha t)(B-x-W_{T-t})},$$

und nach einiger Vereinfachung

$$g = \frac{VBx}{(1+\alpha t)(B-x-W_{T-t})\frac{760}{\gamma}}.$$

$$\text{Also } x = \frac{B - W_{T-t}}{1 + \frac{BV}{\frac{760}{\gamma} g (1+\alpha t)}}.$$

Belege.

Um die Brauchbarkeit der Methode und also Übereinstimmung mit früherem Ergebnis und mit Henrys Gesetz bei Nicht-Elektrolyten zu zeigen habe ich Belegversuche gemacht mit Lösungen von Ammoniak und Aminen. Diese Verbindungen empfehlen sich für diesen Zweck, weil erstere schon eingehend geprüft und alle ziemlich leicht flüchtig sind, weil sie genügend löslich in Wasser sind und weil die mitgeführte Menge leicht durch Titrierung gefunden werden kann, wenn der Absorptionsapparat mit einer Lösung von titrierter Schwefelsäure gefüllt wird. Überdies sind sie bei den von mir untersuchten Konzentrationen wohl als Nicht-Elektrolyte zu betrachten.

Das Diäthylamin war bezogen von Dr. Schuchardt in Görlitz, die übrigen von Dr. H. König & Co. in Leipzig.

Die Konzentration der Lösungen wurde bestimmt, indem jedesmal 10 cc in einen bekannten Überschuss von titrierter Schwefelsäure ge-

bracht wurden, und dann zurücktitriert wurde mit $^1/_5$-normal Natronlauge. Diese Konzentration wechselte bei den verschiedenen Versuchen zwischen normal und $^1/_{10}$-normal und wurde so gewählt, dass die mitgeführte Menge nicht zu gering war, etwa 50 bis 300 mg, und also gut bestimmt werden konnte.

Deutlichkeitshalber werde ich von einem Versuche alle einzelnen Daten mitteilen.

Der Apparat von Will und Bredig war gefüllt mit einer Lösung von Dimethylamin. Von dieser Lösung wurde 10 cc gebracht in 25 cc einer Schwefelsäurelösung, wovon 12·2 cc entsprachen 6 cc $^1/_5$-normal Natronlauge; darauf wurde zurücktitriert mit 1·6 cc $^1/_5$-normal Natronlauge, nachdem Methylorange als Indikator zugefügt war. Also entsprachen 10 cc der Dimethylaminlösung 10·7 cc $^1/_5$-normal Natronlauge, sie enthielten deshalb $10{\cdot}7 \times 9 = 96{\cdot}3$ mg Dimethylamin, oder 1 Liter enthielt 9·63 g. Dies gilt nun für Zimmertemperatur 15°. Die Flüssigkeit wird aber beim nun folgenden Versuche erhitzt auf 60°, sie dehnt sich deshalb aus, so dass 1000 cc werden zu 1016 cc[1]). Bei einer Temperatur von 60° befindet sich daher in einem Liter der Lösung 9·478 g Dimethylamin.

Durchgeleitet wurde 2300 cc Luft. Die Temperatur dieser Luft in der Flasche war 14°, die Temperatur des Wasserbades 60°; der Barometerdruck 754 mm.

Der Absorptionsapparat war gefüllt mit 18 cc Schwefelsäurelösung; diese entsprachen 47·68 cc $^1/_5$-normal Natronlauge. Die Zurücktitrierung forderte 32·5 cc $^1/_5$-normal Natronlauge. Im U-Röhrchen hatte sich ein wenig Flüssigkeit verdichtet, die zur Neutralisation verlangte 0·5 cc von der ersten ungefähr $^1/_{10}$-normalen Schwefelsäurelösung.

Vom Luftstrom war also aufgenommen, wenn alles in $^1/_5$-normal ausgedrückt wird: $47{\cdot}68 + 0{\cdot}25 - 32{\cdot}5 = 15{\cdot}43$ oder $15{\cdot}43 \times 9 = 138{\cdot}87$ mg Dimethylamin.

Die Spannung lässt sich nun berechnen aus der Formel:

$$x = \frac{B - W_{T-t}}{1 + \frac{BV}{\frac{760}{\gamma} g(1 + \alpha t)}}.$$

Bei diesem Versuche war $T = 60°$, $t = 14°$, $B = 754$, $V = 2{\cdot}3$ Liter.

---

[1]) Hierbei wird angenommen, dass die Dimethylaminlösung sich bei Erwärmung ausdehnt wie reines Wasser: eine Voraussetzung, die hier wohl erlaubt ist.

W_T ist nun 148·79, $W_t = 11{\cdot}91$, also $W_{T-t} = 136{\cdot}88$ und $B - W_{T-t} = 617{\cdot}12$, $\gamma = 2{\cdot}0156$ und $\frac{760}{\gamma} = 377$. Hieraus berechnet sich:

$$\frac{BV}{\frac{760}{\gamma} g(1+\alpha t)} = 31{\cdot}51$$

und weiter:

$$x = \frac{617{\cdot}12}{1+31{\cdot}51} = 18{\cdot}98.$$

Also für die Spannung von Dimethylamin ausgedrückt in mm: Quecksilber 18·98. Diese Zahl gilt nun für eine Lösung, die 9·478 g Dimethylamin im Liter enthält. Zu einer Normallösung würde also die Spannung $\frac{18{\cdot}98 \times 45}{9{\cdot}478} = 90{\cdot}1$ gehören.

Ich werde nun eine Zusammenstelluug von den gesamten Versuchsresultaten folgen lassen.

Base	Ungefähre Normalität	Spannung	Spannung ber. für Normallösung
Ammoniak	1	55·9	53·6
„	1	54·5	52·3
„	1	45·7	54·7
„	1/2	28·2	54·1
„	1/4	26·3	53·9
		Mittel:	53·7
Methylamin	1	41·8	41
„	1/2	22·3	40·1
		Mittel:	40·6
Dimethylamin	1/5	19	90·1
„	1/5	16·4	90·1
„	1/10	8·6	90·6
		Mittel:	90·3
Äthylamin	2/5	25·4	64·1
„	1/5	21·7	64·9
		Mittel:	64·5
Diäthylamin	1/5	48·6	228
„	1/10	25·3	232
„	1/10	23·6	239
		Mittel:	233
Propylamin	1/5	14·3	89

Man kann aus diesen Versuchen für die verschiedenen Stoffe auch die von Ostwald eingeführten Löslichkeitskoeffizienten berechnen.

Diese Zahl ist nämlich das Verhältnis der Konzentration im Gasraume zu der im Flüssigkeitsraume, wobei die Menge des Gases, welche in der Volumeinheit (sowohl des Gasraumes, wie der Lösung) enthalten ist, die Konzentration genannt wird. Dieser Löslichkeitskoeffizient unterscheidet sich von dem durch Bunsen eingeführten Absorptionskoeffizienten, indem das Gasvolum berechnet wird für die Temperatur, bei welcher die Löslichkeit bestimmt ist. Bunsen reduziert das Gasvolum auf 0°. Der Löslichkeitskoeffizient ist also $\frac{V}{v}$; der Absorptionskoeffizient $\frac{V}{v(1+\alpha t)}$, wenn V das Volum des Gases ist, das in einem Volum v der Flüssigkeit aufgelöst wird. Die Berechnung gestaltet sich nun sehr einfach.

Bei dem ausführlich erwähnten Versuche mit Dimethylamin enthielt ein Liter Flüssigkeit, bei 60°, 9·478 g Dimethylamin, indem die Spannung war 18·98. Diese Menge würde nun als Gas bei 760 mm und 0° ein Volum einnehmen von $\frac{9\cdot478}{22\cdot5\times0\cdot08958}$ Liter; also bei einem Drucke von 18·98 und einer Temperatur 60° wird das Volum $V=\frac{9\cdot478\,(1+\alpha T)\times760}{22\cdot5\times0\cdot08958\times18\cdot98}=230$. Da $v=1$ Liter ist, so stellt 230 den Löslichkeitskoeffizienten und $\frac{230}{1+\alpha T}=188$ den Absorptionskoeffizienten vor.

Die gesamten auf diese Weise berechneten Zahlen sind hierunter angegeben.

Base	Ungefähre Normalität	Löslichkeits-koeffizient	Absorptions-koeffizient
Ammoniak	1	386	316
„	1	396	324
„	1	380	310
„	1/2	382	313
„	1/2	385	315
	Mittel:	386	316
Methylamin	1	506	414
„	1/2	516	423
	Mittel:	511	419
Dimethylamin	1/5	230	188
„	1/5	230	188
„	1/10	229	187
	Mittel:	230	188

Base	Ungefähre Normalität	Löslichkeits-koeffizient	Absorptions-koeffizient
Äthylamin	$^2/_5$	323	265
„	$^1/_2$	319	261
	Mittel:	321	263
Diäthylamin	$^1/_5$	91	75
„	$^1/_{10}$	87	71
„	$^1/_{10}$	89	73
	Mittel:	89	73
Propylamin	$^1/_5$	233	191

Eine Vergleichung mit auf anderem Wege bekommenen Ergebnissen ist nun in einem Falle möglich, nämlich bei der Versuchsreihe mit Ammoniak. Roscoe und Dittmar[1]) haben Versuche angestellt über die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser bei Temperaturen von 0°, Sims[2]) fügte hieran einige Versuche zu bei Temperaturen von 20°, 40° und 100° und berechnete aus diesen Daten vermittelst graphischer Interpolation eine Tabelle der Gewichtsmengen Ammoniak, die von ein Gramm Wasser bei Temperaturen von 0° bis 100° unter einem partiellen Drucke von 760 mm gelöst werden. Diese Menge ist für 60° 0·238 g; woraus sich berechnet der Löslichkeitskoeffizient 381. Das Mittel aus meinen Versuchen ist 386. Die Übereinstimmung scheint mir genügend.

Auch geht aus meinen Versuchen hervor, wie das Gesetz von Henry verlangt, dass die Löslichkeitskoeffizienten unabhängig sind von der Konzentration der Lösung. Die Brauchbarkeit der Methode scheint hierdurch bewiesen.

Besondere Aufmerksamkeit verdienen die Löslichkeitskoeffizienten von Ammoniak, die nach dieser Methode für Lösungen von verschiedener Konzentration, wenigstens bei den Drucken, wobei diese Versuche genommen sind, schon bei 60° ziemlich gleich sind. Nach den Versuchen von Sims und Watts sollte das Ammoniak erst bei 100° sich dem Gesetz von Henry unterordnen.

Die Tabelle der Spannungen zeigt weiter, dass die primären Aminen, obgleich sie die leichtflüchtigsten sind, bei gleicher Konzentration die kleinste Spannung haben, was wahrscheinlich auf ein grösseres wasseranziehendes Vermögen zurückzuführen ist.

Eine auffallende Unregelmässigkeit bieten beim ersten Anblicke die Spannungen von Ammoniak, Methylamin und Dimethylamin, die

[1]) Lieb. Ann. **112**, 349.
[2]) Lieb. Ann. **118**, 345.

successive 53·7, 40·6 und 90·3 sind. Die erste Substitution von Methyl für Wasserstoff veranlasst eine Erniedrigung, die zweite Substitution eine Erhöhung der Spannung. Indes zeigt sich ähnliches bei der Neutralisationswärme dieser Basen mit Salzsäure: eine Analogie, die am deutlichsten hervorkommt, wenn man bei der Vergleichung die Löslichkeitskoeffizienten einführt. Diese Koeffizienten sind für die genannten Basen nacheinander 386, 511 und 230; die Neutralisationswärmen 122, 131 und 118. In beiden Fällen also Steigung von Ammoniak zu Methylamin, von da an aber werden die Zahlen kleiner.

Ich beabsichtige, nach der beschriebenen Methode weiter zu untersuchen, wie die Löslichkeitskoeffizienten sich ändern, wenn die Gase nicht in Wasser, sondern in Lösungen von verschiedenen Stoffen aufgenommen sind. Vielleicht werden hierbei Regelmässigkeiten ausfindig zu machen sein.

Zum Schlusse teile ich mit, dass diese Untersuchungen grösstenteils im chemischen Universitätslaboratorium zu Amsterdam ausgeführt worden sind. Es ist mir höchst angenehm, an dieser Stelle Herrn Professor van't Hoff meinen besten Dank zu sagen für das freundliche Interesse, das er an diesen Untersuchungen genommen hat, und für die wertvollen Ratschläge, die er mir erteilt hat.

Amersfoort, Oktober 1890.

Über die Sulfurierung des Chinolins und des Phenols.[1])

Von

Dr. Heinrich Fulda

aus Heilbronn a. N.

(Mit 10 Figuren im Text.)

Aus den vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium von J. Giersbach[2]) und A. Kessler[3]) ausgeführten Untersuchungen über die Nitrierung des Benzols ergab sich, dass der Umsatz weit mehr von der Salpetersäure als von dem Benzol begünstigt wird, ja sogar, dass das Benzol innerhalb weiter Grenzen hemmend wirkt; denn eine Vermehrung der Säure vergrössert den Umsatz des Benzols, aber eine Vermehrung des Benzols vermindert den der Säure.

Da es nach diesen Ergebnissen von Interesse war, zu erfahren, ob auch bei anderen chemischen Vorgängen ähnliche Verhältnisse stattfinden, habe ich über den Verlauf der Sulfurierung, die ja ein der Nitrierung analoger Vorgang ist, Versuche angestellt. Um das Verhältnis des zu sulfurierenden Stoffs zur Schwefelsäure möglichst variieren zu können, ist eine Verbindung erforderlich, die sich in ziemlich weiten Grenzen in Schwefelsäure löst. Es ergab sich durch Vorversuche, dass das Chinolin dieser Bedingung bis zu einem gewissen Grade genügt. Da aber Chinolin ein Körper ist, bei dessen Sulfurierung rauchende Schwefelsäure verwendet werden muss, wurde zur Entscheidung der Frage, ob die Sulfurierung mit und ohne Schwefelsäureanhydrid einen gleichen Verlauf zeige, auch eine leicht sulfurierbare Verbindung in Untersuchung gezogen. Hiezu geeignet erwies sich das Phenol, das in mässig verdünnter Schwefelsäure wenigstens bis zu molekularem Verhältnis löslich ist.

I. Sulfurierung des Chinolins.

Das Verfahren bei der Sulfurierung.

Die Versuche wurden alle im siedenden Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure ausgeführt, nachdem Vorversuche ergeben, dass eine

[1]) Inaug.-Diss. Tübingen, 1890. [2]) Inaug.-Diss. Tübingen, 1886.

[3]) Preisschrift und Inaug.-Diss. Tübingen, 1887. Beide Arbeiten zusammengefasst: diese Zeitschr. **2**, 676. 1888.

kein Anhydrid enthaltende Säure bei 100° nicht auf Chinolin einwirkt. Die quantitative Bestimmung des Umsatzes geschah durch Titrierung der nach einer bestimmten Zeit noch übrigen Menge Schwefelsäure. Bei der Sulfurierung eines Molekulargewichts Chinolin mit einem Molekulargewicht Schwefelsäureanhydrid verschwindet für die Titrierung ein Äquivalentgewicht von den zweien, welche das Molekulargewicht Anhydrid darstellt, während die Schwefelsäure, die Chinolin und Anhydrid gelöst enthält, ungeändert bleibt, nach der Formel:

$$\underset{}{C_9H_7N} + \underset{2\text{ Äq.}}{SO_3} + \underset{2\text{ Äq.}}{H_2SO_4} = \underset{1\text{ Äq.}}{C_9H_6NSO_3H} + \underset{2\text{ Äq.}}{H_2SO_4}$$

Somit konnte die zur Sulfurierung verbrauchte Säure aus der Differenz der ursprünglich vorhandenen und der noch übrigen berechnet werden.

Da durch die Reaktionswärme bei der Zusammenlagerung der Schwefelsäure und des Chinolins zu schwefelsaurem Salz sogleich ein Teil des Chinolins sulfuriert worden wäre, wurde das Chinolin vorher in das saure schwefelsaure Salz übergeführt und als solches mit der rauchenden Schwefelsäure gemischt. Trotzdem musste einer Erhitzung durch Kühlung gesteuert werden, und es war bei Anwendung sehr starker Säuren eine teilweise Sulfurierung bei der Lösung nicht ganz zu vermeiden.

Aus dem von C. A. F. Kahlbaum bezogenen synthetischen Chinolin wurde zunächst das neutrale Sulfat dargestellt, da sich dies besser als das saure reinigen liess. Die Reinigung geschah durch Waschen mit Äther, bis das Salz annähernd rein weiss gefärbt war. Aus diesem gereinigten neutralen Chinolinsulfat wurde beim Versetzen mit weiterer Schwefelsäure das saure Salz in nur ganz schwach rötlich gefärbten Krystallen erhalten.

Um bei den einzelnen Versuchsreihen das Verhältnis von Chinolin zu Schwefelsäureanhydrid zu variieren, wurde teils dieselbe rauchende Schwefelsäure mit wechselnden Mengen Chinolinsalz gemischt, teils wurden Säuren von verschiedenem Anhydridgehalt angewendet. Diese wurden durch Mischen einer sehr starken Säure mit englischer Schwefelsäure in verschiedenem Verhältnis dargestellt, die starke Säure selbst durch Auflösen von käuflichem Schwefelsäureanhydrid in heisser englischer Schwefelsäure. Um die Konzentration der rauchenden Schwefelsäuren durch Titrierung ermitteln zu können, musste ein Verlust von Anhydrid vermieden werden. Dies geschieht nach einer Angabe in Winklers Massanalyse am besten dadurch, dass man die rauchende Säure nicht direkt mit Wasser verdünnt, sondern mit krystallisiertem Glaubersalz mischt, wobei sie das Krystallwasser aufnimmt. Daher

wurde ein Wägeglas mit Glaubersalz abgewogen und in dieses langsam die Säure eingetropft. Nach der zweiten Abwägung wurde Wasser zugegeben und die Lösung titriert. Da durch Lüften des Stöpsels der Flasche, in der die Säure aufbewahrt wurde, schon wägbare Mengen Anhydrid verdunsteten, musste für jede Versuchsreihe der Gehalt der angewandten Säure besonders bestimmt werden.

Die einzelnen Versuche wurden in kleinen zugeschmolzenen Röhren ausgeführt, die für eine und dieselbe Versuchsreihe mit einer Lösung von gleicher Zusammensetzung beschickt wurden. Die Bereitung der Lösungen geschah in einem unten zu einer Kugel ausgeblasenen grösseren Wägeglas mit gut eingeschliffenem Stöpsel. Zuerst wurde in das leer gewogene Glas ein bestimmtes Volumen Schwefelsäure aus einer Schliffbürette eingegeben. Die in ihrer Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure nahestehenden, bei gewöhnlicher Temperatur festen Säuren wurden zuerst durch vorsichtiges Erhitzen in einem thönernen Luftbade in der Aufbewahrungsflasche geschmolzen, worauf, da die Krystallisation nicht sehr rasch eintritt, geraume Zeit mit ihnen in flüssigem Zustande operiert werden konnte. Das Glas wurde nun wieder gewogen, nachdem, wenn möglich, die Säure durch Abkühlung wieder zum Krystallisieren gebracht worden war. Um das Chinolinsulfat langsam ohne Verlust von Anhydrid in die Schwefelsäure eintragen zu können, wurde ein rechtwinklig gebogenes weites Glasrohr benützt, dessen kürzerer Schenkel lose in den Hals des Wägeglases passte. In den längeren Schenkel, der mit einem Kork verschlossen und mit einem darin verschiebbaren unten stark verbreiterten Glasstabe versehen war, wurde die erforderliche Menge Chinolinsulfat gebracht, hierauf der kürzere Schenkel in den Hals des Wägeglases eingeführt, wobei zu besserem Verschluss beide durch ein übergestreiftes Stück weiten Gummischlauches verbunden wurden, und durch Schieben mit dem Glasstab das Chinolinsulfat langsam in die Schwefelsäure eingetragen.

War die Schwefelsäure fest, so wurde sie in Berührung mit dem Chinolinsulfat ziemlich bald flüssig. Doch ging die Lösung sehr langsam vor sich, da das Chinolinsulfat oben auf der Schwefelsäure schwamm. Es wären 2—3 Tage erforderlich gewesen zur vollständigen Lösung, auch wenn der Kolben je und je geschüttelt worden wäre. Um daher die Lösung zu beschleunigen, wurde das Gemisch in steter Bewegung erhalten mit Hilfe einer kleinen Turbine, wie sie zu Rührvorrichtungen angewandt wird. Die Maschine wurde so gestellt, dass sich das Glas mit dem Gemisch um seine etwa 45° zur Vertikalrichtung geneigte Mittelachse drehte. Hierdurch konnte in wenigen Stunden vollständige

Lösung erzielt werden. Das Wägeglas wurde nun zum drittenmale gewogen, um auch das Gewicht des Chinolinsulfats genau zu bestimmen.

Zur Herstellung der Röhrchen, in welchen die einzelnen Versuche ausgeführt werden sollten, wurden Glasröhren von 8 mm Weite so ausgezogen, dass der zur Aufnahme der Lösung dienende etwa 3 cm lange Teil einerseits in eine längere Kapillare endigte, andererseits an einer kürzeren Kapillare ein weiteres Stück besass, das zur Anbringung eines Gummischlauches diente. Die Kapillare durfte nicht zu eng sein, da sonst das Aufsaugen der dicken Lösung zu schwer und langsam ging. Die Röhrchen wurden mit einem Diamanten mit Nummern versehen und zwar doppelt, so dass das nach der Füllung abzuschmelzende Stück auch eine solche besass, und dann genau gewogen. Um das Aufsaugen der Lösung möglichst zu beschleunigen, geschah dasselbe durch eine Wasserluftpumpe, wobei zwischen diese und das Röhrchen ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet wurde. Um Feuchtigkeit vollständig abzuhalten, wurde der Stöpsel des Wägeglases mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen vertauscht, dessen eine Bohrung mit einem Chlorcalciumrohr versehen war. Durch die andere wurde die Kapillare des Röhrchens so eingeführt, dass der weitere Teil des Röhrchens die Bohrung vollständig verschloss. So konnte nur trockene Luft zu der Lösung gelangen. Jedes Röhrchen wurde sogleich, nachdem es gefüllt, zugeschmolzen und zwar zuerst das Schlauchansatzstück an der Verengung abgeschmolzen und dann die Kapillare am Ende zugeschmolzen. Der Reihenfolge der Nummern nach wurden die gefüllten und gewogenen Röhrchen auf ein Nickeldrahtgestell gebracht und dieses in ein siedendes Wasserbad gestellt. Die Zeit des Einsetzens wurde als Nullpunkt angenommen. Nach bestimmten Zeiten wurden die einzelnen Röhrchen ebenfalls der Reihenfolge der Nummern nach herausgenommen und durch Zertrümmern derselben unter Wasser in Glasstöpselcylindern die Reaktion unterbrochen. Um genauere Resultate zu erzielen, wurden bei den späteren Versuchen zugleich zwei Röhrchen aus dem Wasserbad genommen, d. h. da ein Herausnehmen zu genau derselben Zeit nicht thunlich war, nacheinander, so dass z. B. zur Untersuchung der Sulfurierung nach einer Stunde, ein Röhrchen nach 59 Minuten und das andere nach einer Stunde einer Minute herausgenommen und zertrümmert wurde. Das Mittel der aus diesen zwei Beobachtungen erhaltenen Zahlen wurde als die Sulfurierung nach einer Stunde angenommen. Um zu erfahren, ob bei der Bereitung der Lösung nicht schon ein Teil sulfuriert worden war, wurden zu derselben Zeit, in der das Gestell in das Wasserbad gesetzt wurde, zwei Röhrchen, ohne dass sie erhitzt wurden,

zertrümmert. Hiezu wurde das zuerst und das zuletzt gefüllte verwendet. Die Titrierung geschah anfangs mit Normal-Natronlauge, später wurde zur Erreichung grösserer Genauigkeit folgendermassen verfahren: es wurden jedesmal aus einer Vollpipette 20 cc einer annähernd normalen Natronlauge zugegeben und dann mit $^1/_5$n.-Lauge austitriert. Das Zugeben des Pipetteninhaltes geschah möglichst gleichmässig, indem nach dem Ablaufen des letzten Tropfens immer genau dieselbe Zeit gewartet wurde zum Zusammenlaufen der der Wand anhängenden Flüssigkeit und nach dieser Zeit der zusammengelaufene Tropfen ausgeblasen wurde. Der auf diese Weise entleerte Pipetteninhalt war vorher durch mehrmaliges Titrieren mit n.-*HCl* genau bestimmt worden. Als Indikator wurde bei den Titrierungen Phenolphthaleïn benützt.

Die Berechnung der Versuche.

Aus den Resultaten der einzelnen Titrierungen wurden je zwei Grössen berechnet, einmal, wie viel Prozente des angewandten Chinolins sulfuriert waren oder, was dieselbe Zahl angiebt, wie viel Molekulargewichte Chinolin von 100 in der bestimmten Zeit sulfuriert waren, ferner, wie viel Prozente des in der angewandten Menge rauchenden Schwefelsäure enthaltenen Schwefelsäureanhydrids verbraucht oder, anders ausgedrückt, wie viel SO_3gruppen von 100 in das Chinolin eingetreten waren. Der Einfachheit halber wurde auch die H_2SO_4 auf SO_3 umgerechnet.

Da, wie schon oben bemerkt, für die Titrierung das Verschwinden eines halben Molekulargewichts Anhydrid die Sulfurierung eines Molekulargewichts Chinolin bezeichnet, musste, wenn alles angewandte Chinolin sulfuriert war, die Hälfte der diesem entsprechenden Menge Anhydrid verschwinden. Diese Menge Anhydrid ist für die Berechnung identisch mit der Hälfte des in dem angewandten sauren Chinolinsulfat enthaltenen Anhydrids. Wurde daher für jede Probe berechnet, wie viel Anhydrid die zur Titrierung verbrauchten Kubikzentimeter Lauge entsprechen und wie viel Anhydrid im angewandten sauren Chinolinsulfat enthalten war, so erhielt man auf einfache Weise aus diesen beiden Grössen den Prozentsatz des sulfurierten Chinolins. War alles freie Anhydrid zur Sulfurierung verbraucht, so musste für die Titrierung die Hälfte desselben verschwinden. Daher ergab eine Kombination der aus der Titrierung berechneten und der Hälfte der ursprünglich vorhandenen Menge freien Anhydrids die Zahl, welche angab, wie viel Prozente des freien Anhydrids verbraucht waren.

Für jede Versuchsreihe wurden aus den durch Wägung bestimmten Gewichtsmengen Chinolinsulfat und rauchender Schwefelsäure drei Grössen berechnet.

1) Eine Zahl c, welche angiebt, wie viel Gramm SO_3 in der in 1 g der Lösung enthaltenen Menge Chinolinsulfat enthalten sind,

2) eine Zahl s, welche das SO_3 angiebt, das in 1 g der Lösung teils als solches, teils als freie H_2SO_4 enthalten ist,

3) eine Zahl f, welche angiebt, wie viel SO_3 als solches in 1 g Lösung enthalten ist.

Ist nun g das Gewicht der in einem Röhrchen enthaltenen Lösung, n die Anzahl der den zur Titrierung verbrauchten Kubikzentimetern Lauge entsprechenden Gramm Anhydrid, so ist die verschwundene Menge Anhydrid $= cg + sg - n$, und die Prozente auf Chinolin und freies Anhydrid berechnet, x bezw. y erhält man aus folgenden Proportionen:

$$\frac{c}{2} . g : (c . g + s . g - n) = 100 : x$$

$$\frac{f}{2} . g : (c . g + s . g - n) = 100 : y$$

Als Beispiel der Berechnung möge ein Versuch der I. Reihe dienen:

Die Lösung bestand aus 10·241 g saurem Chinolinsulfat
10·016 g rauchender Schwefelsäure.
20·257 g

Die Titrierung der rauchenden Schwefelsäure ergab im ganzen
87·306% SO_3, somit 69·138% H_2SO_4
30·962% (freies) SO_3

10·241 g s. Chinolinsulfat enthalten 3·6099 g SO_3
10·016 g rauch. Schwefels „ 8·7445 g SO_3 im ganzen,
„ „ „ „ „ 3·1012 g freies SO_3.

Somit ist $c = \frac{3{\cdot}6099}{20{\cdot}2570} = 0{\cdot}1782$

$s = \frac{8{\cdot}7445}{20{\cdot}2570} = 0{\cdot}4317$

$f = \frac{3{\cdot}1012}{20{\cdot}2570} = 0{\cdot}1531$

Das Gewicht der im Röhrchen 2 bei dieser Reihe enthaltenen Lösung betrug 1·4050 g, somit ist das im sauren Chinolinsulfat enthaltene SO_3

$c . g = 0{\cdot}1782 . 1{\cdot}405 = 0{\cdot}2504$ g,

das gesamte in der rauchenden Säure enthaltene

$s . g = 0{\cdot}4317 . 1{\cdot}405 = 0{\cdot}6065$ g

Im ganzen waren also anfangs 0·8569 g SO_3 vorhanden.

Das in freiem Zustand vorhandene SO_3 beträgt

$f . g = 0{\cdot}1531 . 1{\cdot}405 = 0{\cdot}2151$ g.

Zur Titrierung wurden verbraucht

der Inhalt der 20 ccm Pipette mit einer annähernd normalen Natronlauge, welcher entsprach 0·7974 g SO_3,
ferner 7·2 ccm $^1/_5$ Normal-Natronlauge, wovon 1 ccm = 0·007891 g SO_3, somit entsprachen diese 0·0568 g SO_3,
zusammen 0·8542 g SO_3.

Gesamtmenge vorher 0·8569 g,
nachher 0·8542 „
verschwunden sind 0·0027 g SO_3.

Aus den Proportionen

$$\frac{0{\cdot}2504}{2} : 0{\cdot}0027 = 100 : x$$

$$\frac{0{\cdot}2151}{2} : 0{\cdot}0027 = 100 : x$$

berechneten sich die

% Chinolin $x = 2{\cdot}18$
% SO_3 $y = 2{\cdot}51$

Wie aus diesem Beispiel ersichtlich ist, handelt es sich bei einer Sulfurierung von etwa 2% des angewandten Chinolins um das Verschwinden von nur 2·7 mg SO_3. Diesen 2·7 mg SO_3 entsprechen 0·34 cc $^1/_5$ n-Natronlauge. Da aber beim Titrieren ein Ablegungsfehler bis zu ± 0·05 cc möglich ist, konnte dieses Resultat von 2% um nahezu $^1/_7$ seines Wertes falsch sein. Ausser diesem beim Ablesen der $^1/_5$ n-Natronlauge möglichen Fehler war wohl trotz möglichster Sorgfalt beim Abmessen der Normallauge mit der Vollpipette ein kleiner Fehler nicht ganz zu vermeiden. Wenn auch diese Titrierungsfehler je nach der Zusammensetzung der Lösung und der Menge der Sulfurierung einen etwas verschiedenen Einfluss auf das Resultat ausübten, so werden sie doch einigermassen zur Erklärung der manchmal ziemlich erheblichen Abweichungen der Parallelversuche von einander beitragen. Vielleicht ist auch die kleinere oder grössere Menge der angewandten Lösung auf den Prozess von Einfluss und wurden dadurch manche Unregelmässigkeiten der Resultate verursacht.

Zusammenstellung der Versuche.

In den folgenden Tabellen ist den Beobachtungsresultaten eine Spalte mit der Bezeichnung „Ordinaten der Kurven" beigefügt. Diese Spalte enthält die zur graphischen Darstellung der Versuche benützten, teils aus den beobachteten Zahlen abgerundeten, teils zur Erzielung eines glatten Verlaufs der Kurven etwas korrigierten Zahlen.

Bei den Versuchsreihen IV, V, VII und VIII wurde durch die Titrierung der zwei nicht erhitzten Proben eine teilweise Sulfurierung vor dem Beginn des Versuchs konstatiert. Diese wurde, wie schon oben

bemerkt, durch freiwillige Erhitzung des Gemischs beim Zusammenbringen verursacht.

Versuchsreihe I.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

69·138% H_2SO_4
30·962% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 10·241 g, darin Chinolin 5·819 g

rauch. Schwefelsäure 10·016 g darin H_2SO_4 4·421 g, H_2SO_4 6·915 g } 11·336 g
20·257 g SO_3 3·101 g.

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 85·91	: 256·38
116·41	: 100	: 298·44
39·00	: 33·51	: 100.

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert: Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht: Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
0	— 0·312 — 0·485	—	0·0	— 0·363 — 0·565	—	0·0
1	2·134 2·682	2·408	2·8	2·484 3·122	2·803	3·1
3	8·513 8·105	8·309	8·1	9·684 9·434	9·509	9·3
7	15·349 16·302	15·826	15·8	17·866 18·976	18·421	18·4
10	19·512 19·957	19·735	19·7	22·713 23·231	22·973	23·0

Versuchsreihe II.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

65·50% H_2SO_4
34·50% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 18·438 g, darin Chinolin 10·477 g

rauch. Schwefelsäure 18·136 g, darin H_2SO_4 7·960 g, H_2SO_4 11·879 g } 19·839 g
36·574 g SO_3 6·257 g.

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 96·27	: 249·22
103·87	: 100	: 258·86
40·13	: 38·63	: 100.

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
0	− 0·235 + 0·119	—	0·0	− 0·244 + 0·123	—	0·0
1	6·020 6·214	6·117	6·1	6·253 6·455	6·354	6·4
2	11·304 11·859	11·582	11·0	11·742 12·319	12·031	11·7
3	14·305 14·614	14·460	14·5	14·860 15·534	15·197	15·2
4	16·764 17·445	17·105	17·1	17·414 18·121	17·768	17·8
$5^1/_2$	19·713 21·064	20·389	20·4	20·478 21·881	21·180	21·2
7	24·002 24·374	24·188	24·0	24·932 25·318	25·125	24·8
8	24·482 25·434	24·958	25·8	25·430 26·419	25·875	26·6
9	26·404 27·611	27·058	27·1	27·427 28·681	28·054	28·1
10	29·169 27·476 28·491	28·379	28·4	30·299 28·539 25·595	29·478	29·5

Versuchsreihe III.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

59·324% H_2SO_4
40·676% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 25·273 g, darin Chinolin 14·376 g

rauch. Schwefelsäure 24·508 g, darin H_2SO_4 10·897 g, H_2SO_4 14·539 g } 25·436 g, SO_3 9·969 g

49·781 g

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 111·79	: 232·96
89·45	: 100	: 208·30
42·93	: 47·99	: 100.

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
0	0·991 0·160	0·575	0·0	0·143 0·704	0·424	0·0
$^1/_4$	3·328	3·328	3·3	2·974	2·974	3·0
$^1/_2$	6·617 6·661	6·639	6·6	5·914 5·952	5·934	5·9
$^3/_4$	9·242	9·242	9·2	8·258	8·258	8·2
1	11·183 11·527	11·355	11·4	9·994 10·300	10·148	10·0
$1^1/_2$	12·536 15·438	13·987	14·5	11·202 13·764	12·484	13·0
2	19·048 18·018	18·533	17·2	17·414 16·102	16·758	15·8

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
3	21·679	21·679	21·7	19·372	19·372	19·5
4	24·590 26·141	25·366	25·4	21·974 23·360	22·668	22·7
5	28·188	28·188	28·8	25·190	25·190	25·6
6	32·103 32·219	32·161	32·0	28·755 28·792	28·774	28·4
7	33·908 34·429	34·169	34·5	30·302 30·767	30·540	30·9
8	36·423 37·123	36·773	36·9	32·549 33·174	33·362	33·2
9	39·318 39·120	39·219	39·2	35·373 35·040	35·207	35·2
10	41·237 39·642	40·440	41·0	36·843 35·418	36·131	36·8

Versuchsreihe IV.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

58·90% H_2SO_4
41·10% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 23·798 g, darin Chinolin 13·523 g

rauch. Schwefelsäure 28·176 g, darin H_2SO_4 10·275 g, H_2SO_4 16·596 g } 26·871 g
51·974 g SO_3 11·580 g

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 138·02	: 261·52
72·44	: 100	: 189·44
38·24	: 52·78	: 100.

Zeit der Einwirkung in Sekunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate		Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate		Ordinaten d. Kurven
0	6·887			4·201		
	Mittelwert 7·097		7·1	Mittelwert 4·596		4·6
	7·306			4·990		
1/4	14·889		14·9	10·785		10·8
1/2	20·147		20·1	14·592		14·6
3/4	25·349		25·3	18·364		18·4
1	30·055		30·0	21·769		21·8
1 1/2	36·493		36·0	26·430		26·0
2	38·684		40·4	28·021		29·2
3	46·537		46·5	33·708		33·7
5	53·093		53·8	38·466		39·0
6	56·730		56·7	41·096		41·1
8	61·556		61·5	44·597		44·6
10	63·770		64·8	46·200		46·8
20	75·375		75·4	54·596		54·6
25	76·919		76·9	55·725		55·7

Versuchsreihe V.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

59·778% H_2SO_4
40·222% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 19·454 g, darin Chinolin 11·054 g

rauch. Schwefelsäure 24·006 g, darin H_2SO_4 8·399 g, H_2SO_4 14·350 g } 22·749 g
43·406 g SO_3 9·656 g.

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 140·82	: 270·84
71·01	: 100	: 192·33
36·92	: 51·99	: 100.

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
0	15·231 14·247	14·739	14·7	10·816 10·122	10·469	10·5
½	26·923 27·141	27·032	27·0	19·119 19·273	19·196	19·2
1	34·423 32·862	33·643	33·6	24·445 23·279	23·862	24·0
1½	39·343 39·569	39·456	39·0	27·938 28·099	28·019	27·8
2	40·995 44·850	42·923	42·9	29·112 31·848	30·480	30·5
3	49·222 47·025	48·124	49·0	34·954 33·394	34·174	34·2
4	54·229 52·474	53·352	53·4	38·510 37·263	37·387	37·6
5	56·988 57·281	57·140	56·5	40·468 40·677	40·573	40·0
6	59·181 57·460	58·321	59·0	42·025 40·802	41·414	42·0
7	62·143 60·627	61·385	61·4	44·130 43·054	43·680	43·7
8	63·493 63·847	63·670	65·7	45·089 45·340	45·215	45·2
9	65·310 66·003	65·657	65·7	46·379 46·871	46·625	46·6
10	67·840	67·840	67·8	48·176	48·176	48·0

Versuchsreihe VI.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

54·462% H_2SO_4
45·538% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 21·440 g, darin Chinolin 12·183 g

rauch. Schwefelsäure 27·863 g, darin H_2SO_4 9·257 g, H_2SO_4 15·175 g } 24·432 g
49·303 g SO_3 12·688 g.

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 167·88	: 263·92
59·57	: 100	: 157·20
37·98	: 63·61	: 100.

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert: Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht: Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
0	— 0·220 — 0·348 + 1·028	+ 0·230	0·0	— 0·133 — 0·167 + 0·623	+ 0·162	0·0
1/4	23·529 28·424	25·977	26·0	14·234 17·595	15·915	15·9
1/2	35·250 36·115	35·683	35·7	21·322 21·842	21·582	21·6
3/4	39·647 43·995	41·821	41·8	23·980 26·613	25·297	25·3
1	48·840	48·840	47·5	29·547	29·547	28·2
1 1/2	55·479 56·754	56·117	55·0	33·561 34·298	33·930	32·5
2	61·117 62·520	61·819	60·0	36·963 37·906	37·435	35·7
3	68·177 64·729	66·453	66·4	41·240 39·119	40·180	40·2
4	70·410 71·054	70·732	70·7	42·585 42·983	42·784	42·8
6	78·687 77·655	78·171	77·2	47·599 46·973	47·286	46·8
8	80·737 81·435	81·086	81·1	48·828 49·261	49·045	49·0
10	83·260 84·104	83·682	83·7	50·370 50·878	50·624	50·6

Versuchsreihe VII.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

42·047% H_2SO_4
57·963% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 20·348 g, darin Chinolin 11·563 g

rauch. Schwefelsäure 23·541 g, darin H_2SO_4 8·785 g, H_2SO_4 9·898 g, SO_3 13·643 g } 18·683 g

43·889 g

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 190·20	: 212·66
52·58	: 100	: 111·81
47·02	: 89·44	: 100.

Zeit der Einwirkung in Stund.	in Min.	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert: Beobachtungsresultate	Ordinaten d. Kurven	Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht: Beobachtungsresultate	Ordinaten d. Kurven
		20·213		10·627	
0	0 Mittelwert	21·751	21·8 Mittelwert	11·436	11·4
		23·288		12·244	
	5	29·662	29·7	15·595	15·6
	10	35·730	35·7	18·785	18·8
	15	40·476	40·5	21·280	21·3
	20	43·902	43·9	23·081	23·1
	25	47·653	46·7	25·054	24·8
	35	49·753	51·0	26·158	27·3
	40	52·541	53·5	27·623	28·6
	45	55·608	55·6	29·235	29·2
1		59·943	59·9	32·249	31·5
1½		66·212	66·2	34·811	34·8
2		70·869	71·2	37·260	37·7
5		86·836	86·8	45·652	45·7
7		87·850	87·9	46·187	46·2

Versuchsreihe VIII.

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

41·43 % H_2SO_4
58·17 % SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat 8·182 g, darin Chinolin 4·649 g

rauch. Schwefelsäure 11·224 g, darin H_2SO_4 3·532 g, H_2SO_4 4·695 g } 8·227 g

19·406 g SO_3 6·529 g.

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin		SO_3		H_2SO_4
100	:	225·86	:	232·36
44·28	:	100	:	102·88
43·04	:	97·20	:	100.

Zeit der Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert: Beobachtungsresultate	Ordinaten d. Kurven	Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht: Beobachtungsresultate	Ordinaten d. Kurven
	18·719		8·275	
0 Mittelwert	19·671	19·7 Mittelwert	8·688	8·7
	20·623		9·100	
¼	39·509?	52·0	17·456?	23·0
½	67·859	67·9	29·981	30·0
¾	77·555	77·5	34·268	34·3
1	79·195	81·8	34·991	36·3
1½	86·584	86·6	38·257	38·3
2	90·640	89·4	40·048	39·6
3	91·092	91·1	40·227	40·2

Ausser diesen 8 Versuchsreihen wurden noch einige weitere ausgeführt, zunächst eine mit wasserfreier Schwefelsäure ohne Anhydrid, welche Resultate ergab, die innerhalb der möglichen Fehler um 0 herum schwankten; ferner eine Reihe mit 10 % Anhydrid enthaltender Säure,

bei welcher in 10 Stunden nur eine Sulfurierung von ca. 1·5% konstatiert werden konnte. Endlich wurden 2 Reihen ausgeführt mit einer Säure, die etwa 20% Anhydrid enthielt. Da bei einer geringen Sulfurierung die Versuchsfehler einen sehr grossen Einfluss auf die Resultate ausüben, liessen sich diese nicht mit Sicherheit zu einer Kurve vereinigen. Daher wurden diese Reihen nicht in die Zusammenstellung aufgenommen und möge nur die eine der beiden, deren Resultate nicht so sehr abweichen, hier als Anhang folgen:

Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure:

80·249% H_2SO_4
19·751% SO_3.

Zusammensetzung der Lösung:

saures Chinolinsulfat	10·101 g,	darin Chinolin	5·740 g	
		H_2SO_4	4·361 g	12·455 g
rauch. Schwefelsäure	10·205 g,	darin H_2SO_4	8·094 g	
	20·306 g	SO_3	2·111 g.	

Verhältnis der Molekulargewichte:

Chinolin	SO_3	H_2SO_4
100	: 59·30	: 285·59
168·64	: 100	: 481·62
35·01	: 20·76	: 100.

Zeit der Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert		Von 100 Mol.-Gew. SO_3 sind verbraucht	
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben
0	— 0·248		— 0·418	
1	0·917	0·771	1·546	1·300
	0·625		1·053	
3	3·273	2·376	5·520	3·979
	1·479		2·437	
6	2·302	3·102	3·701	5·140
	3·901		6·579	
8	6·129	6·420	10·338	10·810
	6·690		11·282	
10	8·580	8·922	14·470	15·048
	9·263		15·625	

II. Sulfurierung des Phenols.

Das Verfahren bei der Sulfurierung.

Da Phenol von konzentrierter Schwefelsäure zu rasch sulfuriert wird, musste dieselbe verdünnt angewandt werden. Es ergab sich, dass eine Säure, deren Zusammensetzung der Formel $H_2SO_4 + H_2O$ entsprach, Phenol im Verhältnis gleicher Molekeln löst, während ein Zusatz von mehr Wasser Abscheidung des Phenols verursachte. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 50° angestellt. Das Verfahren, die einzelnen Proben in Röhren zu füllen und zu wägen, konnte beim

Phenol — weil zu zeitraubend — nicht angewandt werden. Denn schon bei gewöhnlicher Temperatur wird Phenol von einer Säure $H_2SO_4 + H_2O$ allmählich sulfuriert; daher mussten die Versuche möglichst bald nach Bereitung der Lösung begonnen werden. Eine Sulfurierung trat beim Zusammenbringen von Säure und Phenol nicht ein, da hiebei keine Erhitzung sondern Abkühlung eintritt. Daher wurde die ganze Lösung in einem verkorkten Erlenmeyerschen Kolben erhitzt und die Proben mit einer Pipette herausgenommen. Die quantitative Bestimmung des Umsatzes geschah wie beim Chinolin durch Titrierung der noch übrigen Schwefelsäure.

Zu den Versuchen wurde von C. A. F. Kahlbaum bezogenes Phenol verwandt, das in losen Krystallen krystallisiert war. Von diesem wurde zuerst eine Portion in einem Erlenmeyerschen Kolben unter möglichster Vermeidung von Wasseraufnahme abgewogen. Die aus dem Gewichte des Phenols berechneten Kubikzentimeter verdünnter Schwefelsäure wurden aus einer mit eingeschliffenem Glasstab versehenen Bürette zugegeben und hierauf der Kolben nochmals gewogen, da sich die Schwefelsäure mit hinreichender Genauigkeit nicht abmessen liess. Sogleich nach der Wägung wurde die Mischung, einerlei ob vollständige Lösung eingetreten war oder nicht, in ein Wasserbad von 50° gebracht. Hiebei wurde der Kolben mit einem Stück Bleirohr umwickelt, dass er untergetaucht blieb, und nicht direkt auf den Boden des Wasserbads gestellt, sondern auf einen zweiten im Wasser angebrachten. Die konstante Temperatur des Wasserbades wurde durch Regulierung der Flamme mittelst eines Glycerin-Gasdruck-Regulators nach Moitessier erreicht. Da das Phenol bei 50° flüssig ist, war die Lösung schon wenige Minuten nach dem Einstellen vollständig homogen.

Wie bei den Versuchen mit Chinolin wurden auch zwei Proben innerhalb zwei Minuten genommen und das Mittel der beiden Resultate berechnet. Zum Herausnehmen der Proben wurden zwei 1 cc fassende mit einem Glashahn versehene Pipetten benützt. Das Aufsaugen der Lösung in die Pipetten geschah mit einem Gummiball, der durch einen Schlauch mit der Pipette verbunden wurde. Das gleichmässige Entleeren des Pipetteninhalts machte ziemliche Schwierigkeiten; da von der dicken Lösung sehr viel an den Pipettenwänden hängen blieb, wurde, nachdem die Lösung ausgeblasen war, die Pipette nachgespült. Dies geschah zweimal mit dem Wasser, in das die Lösung einlaufen gelassen worden war, wobei nur Wasser von der Oberfläche benützt wurde, da sich die Lösung vermöge ihres grossen spezifischen Gewichts zu Boden senkt. Zum drittenmale wurde nun reines Wasser in die

Pipette gezogen und dieses Waschwasser auch noch zur Lösung zugegeben. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln liess sich durch das Messen keine solche Genauigkeit erreichen, wie bei dem Wägen, besonders wegen der Dickflüssigkeit der Lösung. Daher trägt die Ungenauigkeit, mit welcher die Bestimmung der zu den einzelnen Versuchen verwendeten Mengen behaftet war, die Hauptschuld daran, dass die Resultate der Parallelversuche meist noch mehr differieren als bei den Versuchen mit Chinolin.

Die Titrierung der Proben geschah mit Normal-Natronlauge. Als Indikator war Kongorot allein verwendbar, da Phenol auf die anderen Indikatoren einwirkt und verursacht, dass der Farbenumschlag nicht momentan, sondern in allmählichem Übergang eintritt. In der Zwischenzeit zwischen der Herausnahme von je zwei Proben wurden die beiden Pipetten, nachdem sie mit Wasser und Alkohol gut ausgespült waren, durch Durchsaugen trockner Luft getrocknet. Da die Zusammensetzung der Lösungen dem Gewicht, nicht aber dem Volumen nach bekannt war, musste für jede Versuchsreihe bestimmt werden, wie viel der jedesmal mit den Pipetten abgemessene Teil der Lösung wog. Diese Bestimmung wurde bei den einzelnen Reihen für jede Pipette zweimal gemacht und das Mittel der beiden so erhaltenen Zahlen zur Berechnung benützt. Die Wägung geschah folgendermassen: zuerst wurden die leeren in einem Reagenzglase an die Wage gehängten Pipetten gewogen, dann gefüllt und voll auf dieselbe Weise wieder gewogen. Die zweite Bestimmung, die einige Stunden nach der ersten ausgeführt wurde, ergab immer ein um einige Milligramme grösseres Gewicht, was besagt, dass mit fortschreitender Sulfurierung das spezifische Gewicht der Lösung zunimmt, also eine Kontraktion eintritt.

Die Berechnung der Versuche.

Da zu den Versuchen nur zwei Pipetten benützt und daher die Hälfte der Versuche innerhalb einer Reihe mit demselben Gewicht Lösung angestellt wurden, da ferner die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure nur aus dem Gewicht eines der beiden zusammengebrachten Stoffe zu berechnen war, stellte sich die Ausrechnung der Resultate beim Phenol viel einfacher.

Aus dem Gewicht der zur Lösung verwandten Schwefelsäure und des Phenols und dem Gewicht des Pipetteninhalts wurde für jede der beiden Pipetten berechnet

1) eine Zahl a, welche angab, wie viel ccm Natronlauge zur Titrierung der anfangs vorhandenen Menge H_2SO_4 nötig gewesen wäre,

2) die Zahl p der ccm Lauge, welche die dem angewandten Phenol entsprechende Menge H_2SO_4 neutralisierte.

Waren nun 100% Phenol sulfuriert, so wurden zur Titrierung nur $a-\frac{p}{2}$ ccm Lauge verbraucht, während beim Verbrauch aller H_2SO_4 $a-\frac{a}{2}$ nötig waren. Waren daher zur Titrierung n ccm Lauge verbraucht worden, so ergaben folgende Proportionen die umgesetzten Prozente Phenol bezw. Säure:

$$(a-n):p/2=100:x$$
$$(a-n):a/2=100:y$$

Als Beispiel der Berechnung diene Reihe 1: die Lösung enthielt
23·270 g Phenol
28·713 g verdünnte Schwefelsäure, darin 24·360 g H_2SO_4
51·983 g

Den 23·270 g Phenol entsprechen 24·273 g H_2SO_4.
Der Inhalt der Pipetten wog:
Pipette I. 1. Bestimmung: 1·3986
2. Bestimmung: 1·4050 } im Mittel 1·402 g.
Pipette II. 1. Bestimmung: 1·3947
2. Bestimmung: 1·3977 } im Mittel 1·396 g.

Somit berechnen sich a und p für die beiden Pipetten (der Index bei a_1 a_2 etc. bezieht sich auf die Nummern der Pipetten):

$$a_1=\frac{24{\cdot}360.1{\cdot}402}{51{\cdot}983.0{\cdot}049156}=13{\cdot}364 \text{ ccm Lauge},$$
$$a_2=\frac{24{\cdot}360.1{\cdot}396}{51{\cdot}983.0{\cdot}049156}=13{\cdot}310 \text{ ccm Lauge},$$
$$p_1=\frac{24{\cdot}273.1{\cdot}402}{51{\cdot}983.0{\cdot}049156}=13{\cdot}316 \text{ ccm Lauge},$$
$$p_2=\frac{24{\cdot}273.1{\cdot}396}{51{\cdot}983.0{\cdot}049156}=13{\cdot}262 \text{ ccm Lauge}.$$

Die Zahl 0·049156 in diesen Gleichungen bedeutet die gr H_2SO_4, welche 1 ccm der angewandten Lauge neutralisierte. Zur Titrierung der mit der Pipette I nach einer Viertelstunde herausgenommenen Probe wurden 11·50 ccm Lauge verbraucht, woraus sich folgende Prozentzahlen ergeben:

$$\%\ \text{Phenol}=\frac{100\,(13{\cdot}364-11{\cdot}50).2}{13{\cdot}316}=27{\cdot}936$$
$$\%\ H_2SO_4=\frac{100\,(13{\cdot}364-11{\cdot}50).2}{13{\cdot}364}=27{\cdot}836.$$

Zusammenstellung der Versuche.

Die verdünnte Schwefelsäure, die zu den Versuchen verwendet wurde, hatte nicht genau die Zusammensetzung $H_2SO_4+H_2O$, der ein

Gehalt von 84·49 % H_2SO_4 entspricht. Bei den Versuchsreihen 1 und 2 wurde eine Säure benützt, die 84·84 % H_2SO_4 enthielt, bei den Reihen 3 und 4 eine solche von 84·44 % H_2SO_4.

Versuchsreihe 1.

Zusammensetzung der Lösung:

Phenol	23·270 g		
verd. Schwefels.	28·713 g,	darin H_2SO_4	24·360 g
	51·983 g	H_2O	4·353 g

Verhältnis der Molekulargewichte:

Phenol	H_2SO_4	H_2O
100	: 100·36	: 97·68
99·64	: 100	: 97·33
102·37	: 102·74	: 100

Gewicht des Pipetteninhalts:

	Pip. I.		Pip. II.	
1. Bestimmg.:	1·3986 g	Mittel 1·402 g	1·3947 g	Mittel 1·396 g
2. Bestimmg.:	1·4050 g		1·3977 g	

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Phenol sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. H_2SO_4 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
1/4	27·936 28·049	27·993	28·0	27·836 27·949	27·893	27·9
1/2	36·949 34·835	35·892	35·9	36·815 34·711	35·763	35·8
3/4	42·957 40·867	41·912	41·9	42·802 40·721	41·762	41·7
1	46·711 43·882	45·297	45·3	46·542 43·724	45·133	45·1
2	55·723 50·669	53·191	53·2	55·521 50·488	53·005	53·0
3	54·972 54·439	54·706	56·7	54·774 54·245	54·510	56·5
4	59·479 58·209	58·844	58·8	59·264 58·001	58·633	58·6
5	60·679 59·717	60·198	60·2	60·460 59·504	59·982	60·0
6	60·229 59·717	59·973	61·3	60·001 59·504	59·758	61·1
8	63·233 62·732	62·983	63·0	63·004 62·653	62·829	62·8
9	64·735 64·240	64·488	63·7	64·501 64·011	64·256	63·5
10	63·984 63·184	63·584	64·3	63·753 62·960	63·357	64·1

Versuchsreihe 2.

Zusammensetzung der Lösung:

Phenol	24·110 g		
verd. Schwefels.	39·650 g	darin H_2SO_4	33·639 g
	63·760 g	H_2O	6·011

Verhältnis der Molekulargewichte:

Phenol	H_2SO_4	H_2O
100	: 133·76	: 130·18
74·76	: 100	: 97·33
76·82	: 102·75	: 100

Gewicht des Pipetteninhalts:

Pip. I.		Pip. II.	
1. Bestimmg.: 1·4534 g	Mittel 1·456 g	1·4513 g	Mittel 1·452 g
2. Bestimmg.: 1·4583 g		1·4532 g	

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Phenol sind sulfuriert: Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Von 100 Mol.-Gew. H_2SO_4 sind verbraucht: Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
1/4	39·838 40·974	40·406	40·4	29·791 30·640	30·216	30·2
1/2	49·324 49·618	49·471	49·5	36·884 37·104	36·994	37·0
3/4	53·290 52·212	52·751	54·0	39·850 39·044	39·447	40·2
1	55·704 56·187	55·946	57·7	41·655 42·016	41·836	43·0
1 1/4	62·259 59·128	60·694	60·7	46·557 44·215	45·386	45·4
1 1/2	63·983 63·450	63·717	63·5	47·845 47·447	47·646	47·4
2	68·295 66·042	67·169	67·2	51·070 49·385	50·228	50·2
3	74·433 70·020	72·227	72·2	55·584 52·360	53·972	54·0
4	76·055 72·958	74·507	74·8	56·874 54·558	55·716	56·2
5	77·780 75·894	76·839	76·8	58·164 56·754	57·459	57·6
6	82·957 77·280	80·117	78·6	62·033 57·790	59·912	58·9
7	81·228 75·552	78·390	80·2	60·743 56·496	58·620	60·1
8	84·334 81·602	82·968	81·6	63·064 61·022	62·043	61·1
9	86·404 79·010	82·707	82·7	64·611 59·083	61·847	61·8
10	84·334 82·120	83·227	83·3	63·064 61·409	62·237	62·2

Versuchsreihe 3.

Zusammensetzung der Lösung:

Phenol.	18·279 g		
verd. Schwefels.	44·956 g	darin H_2SO_4	37·960 g
	63·235 g	H_2O	6·996 g

Verhältnis der Molekulargewichte:

Phenol	H_2SO_4	H_2O
100	: 199·09	: 199·83
50·23	: 100	: 100·37
50·04	: 99·63	: 100

Gewicht des Pipetteninhalts:

	Pip. I.		Pip. II.	
1. Bestimmg.:	1·5265 g	Mittel 1·528 g	1·5198 g	Mittel 1·522 g
2. Bestimmg.:	1·5298 g		1·5234 g	

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Phenol sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. H_2SO_4 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
1/4	60·665 61·316	60·991	61·0	30·454 30·803	30·629	30·6
1/2	69·657 67·795	68·726	72·0	34·990 34·057	34·524	35·3
3/4	75·675 72·113	73·894	77·5	38·013 36·226	37·120	38·0
1	83·200 78·590	80·895	80·9	41·793 39·479	40·636	40·6
1 1/4	84·276 80·750	82·513	83·3	42·333 40·564	41·449	42·0
1 1/2	85·994 84·637	85·316	85·3	43·197 42·517	42·857	42·9
1 3/4	88·574 82·908	85·741	86·8	44·493 41·649	43·071	43·7
2	88·574 85·066	86·820	88·0	44·493 42·734	43·614	44·2
3	89·650 87·226	88·438	91·7	45·033 43·818	44·426	45·9
4	92·873 94·783	93·828	93.8	46·652 47·613	47.133	47·1
5	98·894 92·626	95·760	95·2	49·677 46·530	48·104	48·1
6	101·472 94·138	97·805	96·3	50·973 47·289	49·131	48·9
7	100·400 94·101	97·251	97·2	50·432 48·372	49·402	49·4
8	101·472 95·863	98·663	98·0	50·973 48·155	49·564	49·6
10	99·323 99·102	99·213	99·3	49·893 49·783	49·838	49·8

Versuchsreihe 4.

Zusammensetzung der Lösung:

Phenol	15·287 g		
verdünnte Schwefelsäure	75·605 g,	darin H_2SO_4	63·840 g
	90·892 g	H_2O	11·765 g.

Verhältnis der Molekulargewichte:

Phenol	H_2SO_4	H_2O
100	: 400·35	: 401·85
24·98	: 100	: 100·37
24·89	: 99·63	: 100.

Gewicht des Pipetteninhalts:

	Pip. I.		Pip. II.	
1. Bestimmung:	1·6241 g	Mittel 1·625 g	1·6188 g	Mittel 1·621 g.
2. Bestimmung:	1·6254 g		1·6223 g	

Zeit d. Einwirkung in Stunden	Von 100 Mol.-Gew. Phenol sind sulfuriert			Von 100 Mol.-Gew. H_2SO_4 sind verbraucht		
	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven	Beobachtungsresultate	Mittelwerte derselben	Ordinaten d. Kurven
1/4	79·570 88·156	83·863	83·9	19·879 22·020	20·950	21·0
1/2	102·757 102·091	102·424	99·0	25·087 25·501	25·294	24·0
3/4	98·680 97·562	98·121	101·5	24·653 24·369	24·511	25·5
1	102·155 109·059	105·607	102·8	25·521 27·241	26·381	26·1
2	107·368 103·833	105·601	105·6	26·823 25·936	26·380	26·4
3	105·630 107·318	106·474	107·1	26·389 26·806	26·598	26·7
5	105·630 109·059	107·345	109·0	26·389 27·241	26·815	27·3
7	112·580 110·803	111·692	110·8	28·125 27·676	27·901	27·9
9	112·580 112·544	112·560	112·6	28·125 28·111	28·118	28·5
10	116·054 114·284	115·169	113·5	28·993 28·546	28·770	28·8

Bei dieser 4. Versuchsreihe gehen die auf Phenol berechneten Prozentzahlen über 100 hinauf, was in Worten ausgedrückt heisst, es hat sich Phenoldisulfonsäure gebildet. Da schon nach etwa 1/2 Stunde alles vorhandene Phenol sulfuriert war, wirkte der grosse Überschuss der Schwefelsäure weiter sulfurierend auf die Phenolsulfonsäure ein und bildete Disulfonsäure.

Eine Verwendung von mehr als 100 Molekulargewichten Phenol auf 100 H_2SO_4 war nicht möglich, da eine Lösung von solchen Verhältnissen bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu erzielen war, und auch bei höherer Temperatur, wo sie vielleicht zu erreichen gewesen wäre, die Dickflüssigkeit der Mischung das Abmessen der Proben unmöglich gemacht haben würde.

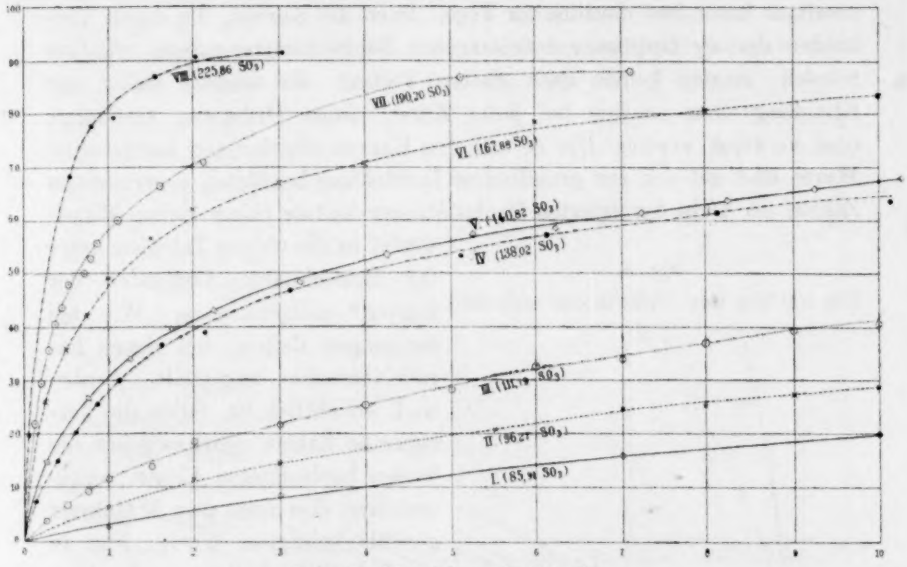
Graphische Darstellung der Versuche.

Der Gang der Sulfurierung, wie er sich aus obigen Tabellen ergiebt, ist in den beigefügten Figuren graphisch dargestellt in der Weise, dass auf der Abscissenaxe die Zeit der Einwirkung in Stunden aufgetragen wurde, während die Ordinaten diejenige Anzahl Molekulargewichte darstellen, welche von 100 ursprünglich vorhandenen Chinolin bezw. Phenol einerseits und SO_3 bezw. H_2SO_4 andererseits umgesetzt sind. Zu jeder Versuchsreihe gehören zwei Kurven, eine, welche als Ordinaten die umgesetzten Prozente Chinolin bezw. Phenol enthält, und eine, in der dieselben durch die umgesetzten Prozente Säure gebildet werden. Die

Kurven sind mit denselben Nummern wie die zugehörigen Versuchsreihen bezeichnet. Figur 1 enthält die Kurven, welche den Verlauf der Sul-

Fig. 1.

Von 100 Molekular-Gewichten Chinolin sind sulfuriert:

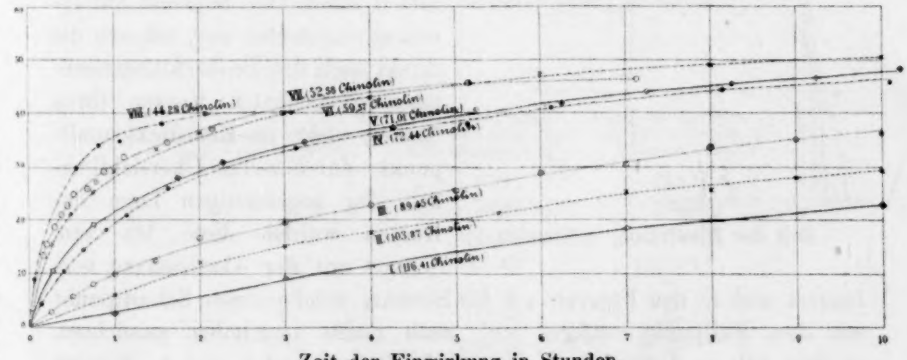


Zeit der Einwirkung in Stunden.

furierung des Chinolins nach Prozenten des Chinolins darstellen, während die Kurven der Figur 2 ihn nach Prozenten des freien Schwefelsäure-

Fig. 2.

Von 100 Molekular-Gewichten Schwefelsäureanhydrid sind verbraucht:



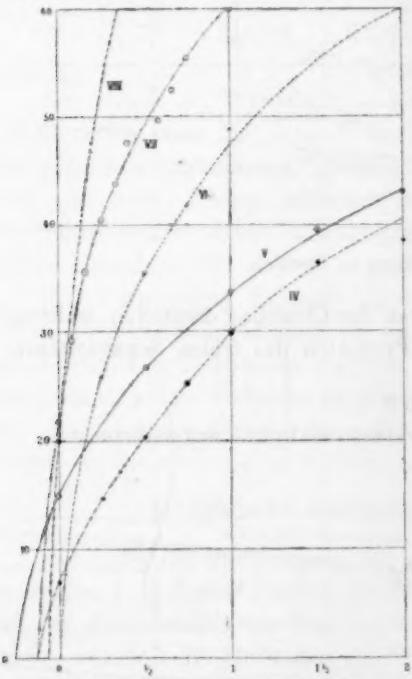
Zeit der Einwirkung in Stunden.

anhydrids zeigen. Figur 7 stellt den Verlauf der Sulfurierung des Phenols nach Prozenten des angewandten Phenols und Figur 8 nach Prozenten der Säure dar.

Bei der graphischen Darstellung traten die durch die unvermeidlichen Versuchsfehler bedingten Unregelmässigkeiten der Beobachtungsresultate besonders deutlich zu Tage. Denn die Kurven, die durch Verbinden der als Ordinaten aufgetragenen Beobachtungsresultate erhalten wurden, zeigten keinen ganz glatten Verlauf. Es mussten daher zur Erzielung eines solchen bei jeder Kurve einige Ordinaten verlängert oder verkürzt werden. Die so aus den Kurven abgeleiteten korrigierten Werte sind mit den zur graphischen Darstellung benützten abgerundeten Zahlen der nicht korrigierten Beobachtungsresultate (bezw. deren Mittelwerte) in die obigen Tabellen unter der Bezeichnung „Ordinaten der Kurven" aufgenommen. Wie bei denjenigen Reihen, bei denen Parallelversuche angestellt worden sind, ersichtlich ist, fallen die korrigierten Zahlen meist zwischen die beiden beobachteten hinein, repräsentieren also einen dem Mittelwert gleichberechtigten Wert. Nur in ziemlich wenig Fällen war das Einsetzen einer Zahl notwendig, die ganz ausserhalb der beobachteten lag. Da bei den Versuchsreihen IV, V, VII und VIII (mit Chinolin) vor Beginn der Versuche also zur Zeit 0 schon eine teilweise Sulfurierung eingetreten war, nahmen die direkt nach den Beobachtungsresultaten gezeichneten Kurven ihren Anfang nicht im Koordinatennullpunkt. Zur besseren Übersichtlichkeit der gegenseitigen Lage der Kurven wurden diese bis zum Schnitt mit der Abscissenaxe verlängert und in den Figuren um die Strecke, welche dieser Schnittpunkt von dem Nullpunkt entfernt war, nach rechts verschoben gezeichnet, so dass alle im Nullpunkt begannen. In Figur 3 und 4 sind die Kurven

Fig. 3.

Von 100 Mol.-Gew. Chinolin sind sulfuriert:



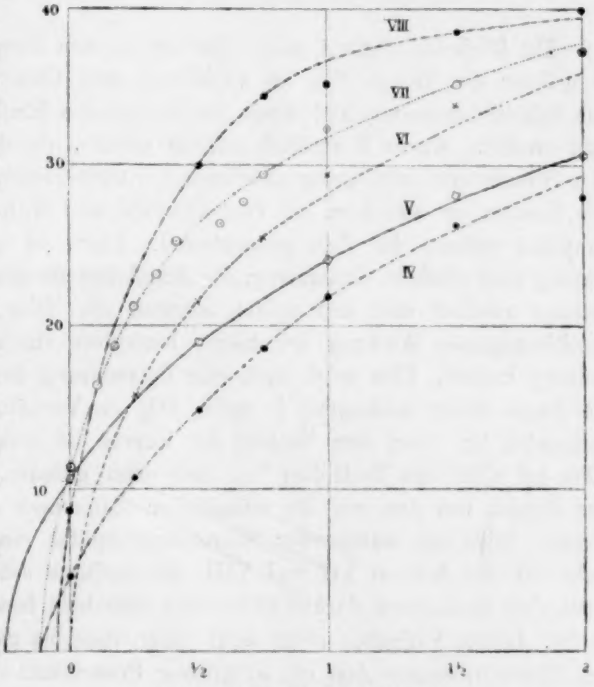
Zeit der Einwirkung in Stunden.

IV bis VIII in ihrem Verlauf während der ersten 2 Stunden direkt nach den Beobachtungsresultaten mit ihrer Verlängerung bis zur Abscissenaxe gezeichnet. Fig. 3 enthält die auf Prozente Chinolin, Fig. 4 die auf Prozente Schwefelsäureanhydrid berechneten Kurven. Wie aus den Figuren ersichtlich ist, beträgt die Verschiebung der einzelnen Kurven längs der Abscissenaxe in t ausgedrückt: für Kurve IV und VII $^1/_8$, für Kurve V $^1/_4$ und für Kurve VIII $^1/_{16}$-Stunde.

Die Zusammensetzung der bei den einzelnen Versuchsreihen benützten Lösungen möge hier zu leichterer Orientierung auf den Tafeln in übersichtlicher Zusammenstellung folgen:

Fig. 4.

Von 100 Mol.-Gew. Schwefelsäureanhydrid sind verbraucht:



Zeit der Einwirkung in Stunden.

Sulfurierung des Chinolins.

Nummer der Versuchsreihe und Kurve	Kurven der Figur 1 Auf 100 Mol.-Gew. Chinolin kommen SO_3	Kurven der Figur 2 Auf 100 Mol.-Gew. SO_3 kommen Chinolin
I	85·91	116·41
II	96·27	103·87
III	111·79	89·45
IV	138·02	72·44
V	140·82	71·01
VI	167·88	59·57
VII	190·20	52·58
VIII	225·86	44·28

Sulfurierung des Phenols.

Nummer der Versuchsreihe und Kurve	Kurven der Figur 7 Auf 100 Mol.-G. Phenol kommen H_2SO_4	Kurven der Figur 8 Auf 100 Mol.-G. H_2SO_4 kommen Phenol
1	100·36	99·64
2	133·76	74·76
3	199·09	50·23
4	400·35	24·98

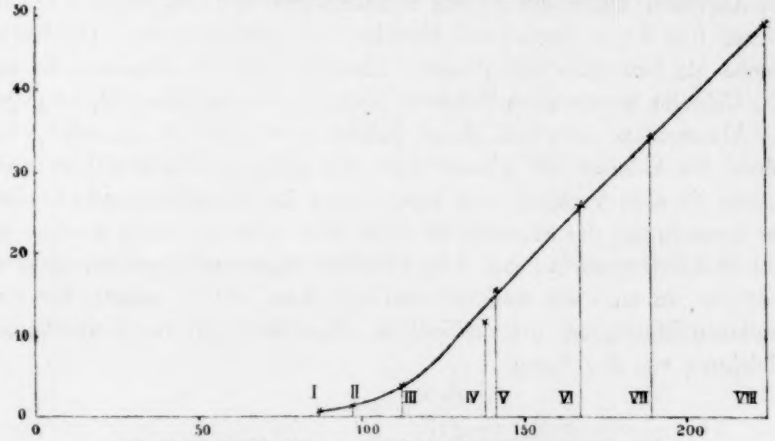
Ein Blick auf Figur 1 zeigt, dass die Kurven desto höher ansteigen, je grösser die Menge SO_3 im Verhältnis zum Chinolin ist, dass also das Schwefelsäureanhydrid einen begünstigenden Einfluss auf den Umsatz ausübt. Kurve I verläuft nahezu gerade, da die Zunahmen für eine Stunde nur sehr wenig abnehmen bei fortschreitender Sulfurierung, der Umsatz ist also hier bei viel Chinolin und wenig Schwefelsäureanhydrid nahezu der Zeit proportional. Kurve II dagegen zeigt am Anfang eine stärkere Krümmung, die Zunahmen für eine Stunde nehmen anfangs rascher und erst später langsam ab. Dies besagt, dass die beschleunigende Wirkung der Säure besonders stark am Anfang zur Geltung kommt. Dies zeigt auch eine Betrachtung der übrigen Kurven, die desto steiler ansteigen, je mehr SO_3 im Verhältnis zum Chinolin vorhanden ist. Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, dass derselbe bei allen das Bestreben hat, sich einer geraden Linie zu nähern. Der Punkt, von dem an die stündlichen Zunahmen sich nur langsam ändern, tritt mit wachsender Säuremenge später ein. Dies gilt aber nicht für die Kurven VII und VIII, die anfangs sehr steil ansteigen, dann aber nach einer starken Krümmung sehr bald fast wagrecht weiterlaufen. Dieses Verhalten rührt wohl daher, dass bei grossem Überschuss von Säure in kurzer Zeit ein so grosser Prozentsatz des Chinolins sulfuriert ist, dass ein Mangel an Chinolin eintritt und daher die Masse der Schwefelsäure nicht mehr zur Wirkung kommen kann.

Aus den Kurven der Figur 2, die einen ganz ähnlichen Verlauf nehmen wie die der Figur 1, nur der Lage nach verschieden von jenen sind, ergiebt sich, dass mit zunehmender Chinolinmenge die Kurven flacher werden und nicht so hoch steigen, dass also der Umsatz der Säure und ebenfalls in erster Linie die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion vermindert wird durch eine Vermehrung der Chinolinmenge. Somit übt das Chinolin eine hemmende Wirkung aus. Doch wird diese hemmende Wirkung des Chinolins an Stärke weit übertroffen von der beschleunigenden der Säure, was daran zu erkennen ist, dass die Kurven der Figur 2 viel näher beisammen liegen als die der Figur 1.

Die Kurve VIII auf Figur 2 schneidet VII und VI, ebenso Kurve VII die Kurve VI. Beide würden weiter fortgeführt, jedenfalls V und IV schneiden. Hieraus ist zu schliessen, dass wohl jede Kurve jede andere einmal schneidet, nur geschieht dies bei den Kurven III, II, I in weiter Ferne. Dieses Verhalten der Kurven erklärt sich daraus, dass

Fig. 5.

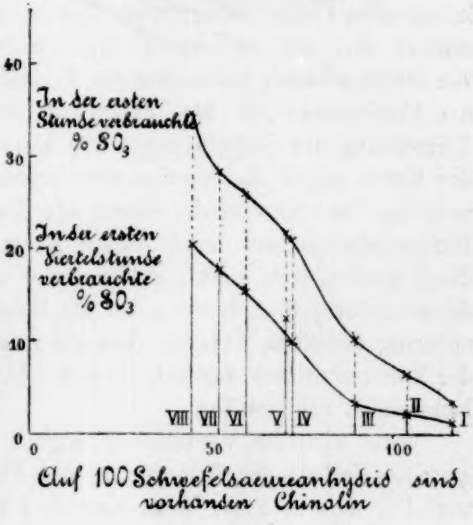
In der ersten Viertelstunde sulfurierte % Chinolin:



Auf 100 Chinolin sind vorhanden Schwefelsäureanhydrid:

Fig. 6.

% Schwefelsäureanhydrid:



bei einer Vermehrung der Chinolinmenge die Reaktion allerdings verzögert wird, dass aber bei fortschreitender Sulfurierung das Chinolin abnimmt und daher um so früher zu mangeln beginnt, je mehr Säure vorhanden ist, so dass schliesslich die ursprünglich geringere Säuremenge mehr zu sulfurieren findet als die grössere. Die Kurven steigen daher zwar langsamer aber doch desto höher an, je mehr Chinolin da ist, und der Zustand, in dem sie sich einer wagrecht

verlaufenden Geraden nähern, die Wirkung also nahezu aufhört, tritt später ein.

Die beschleunigende Wirkung der Säure und die verzögernde des Chinolins treten, wie schon oben bemerkt, an der Anfangsgeschwindigkeit am stärksten zu Tage. Daher wurde diese in Fig. 5 und 6 graphisch dargestellt, indem die in der ersten Viertelstunde sulfurierten Mengen Chinolin bezw. SO_3 als Ordinaten aufgetragen wurden, während die Abscissen durch die Anzahl Molekulargewichte SO_3 bezw. Chinolin — auf 100 des anderen Stoffs berechnet — gebildet waren. Die Kurve, welche als Ordinaten die Prozente Chinolin und als Abscissen die auf 100 Chinolin kommenden Molekulargewichte SO_3 hat (Fig. 5), ist gegen die Abscissenaxe konvex, steigt anfangs sehr schwach an, wird aber, sobald die Abscisse 100 überschritten ist, steiler und nimmt dann einen nahezu linearen Verlauf. Dies besagt, dass der beschleunigende Einfluss der Vermehrung der Säuremenge nicht sehr gross ist, wenn weniger als 100 Molekulargewichte auf 100 Chinolin angewandt werden, dass er aber von da an stark zunimmt und von etwa 120 an nahezu der vorhandenen Säuremenge proportional ist. Dies lässt sich durch eine lineare Gleichung von der Form

$$\frac{\triangle x}{\triangle t} = aS - b$$

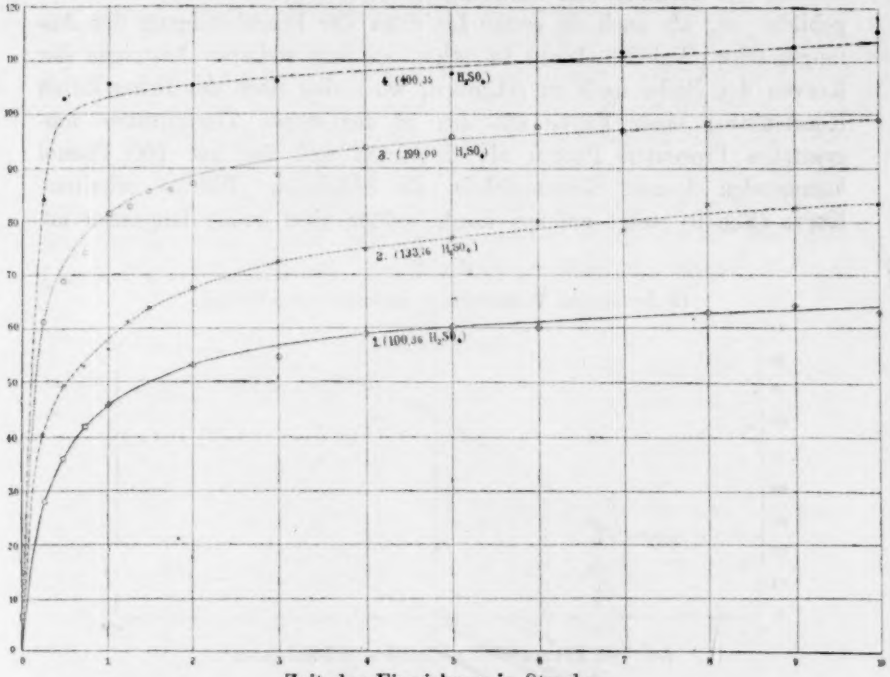
ausdrücken, wobei S die vorhandene Säuremenge und a und b konstante Faktoren bedeuten. Werden dagegen die in der ersten Viertelstunde, bezw. Stunde, sulfurierten % SO_3 als Ordinaten und die auf 100 SO_3 kommenden Chinolinmengen als Abscissen aufgetragen (Fig. 6), so resultiert eine mit wachsender Abscisse fallende Kurve, die, abgesehen von ihrem schwach wellenförmigen Verlauf, im allgemeinen konvex gegen die Abscissenaxe ist. Das Fallen der Kurve zeigt deutlich, dass eine Vermehrung der Chinolinmenge den Umsatz vermindert, die Konvexität der Kurve gegen die Abscissenaxe bedeutet, dass mit steigender Vermehrung des Chinolins der hemmende Einfluss derselben abnimmt. Die Unregelmässigkeiten dieser beiden Kurven werden wohl dadurch bedingt werden, dass auch die Menge der als Lösungsmittel fungierenden Schwefelsäure einen Einfluss auf die Reaktion ausübt, indem eine Vermehrung derselben dadurch, dass sie verdünnend wirkt und so die Zahl der Zusammenstösse der SO_3 — und Chinolinmolekeln verringert, einen hemmenden Einfluss hat.

Ganz ähnliche Verhältnisse ergiebt der in Figur 7 und 8 dargestellte Verlauf der Sulfurierung des Phenols. Besonders bemerkenswert ist, dass in Figur 8 die Kurven 1 und 2 nahezu zusammenfallen,

dass es also für den Umsatz der Schwefelsäure von sehr geringer Bedeutung ist, ob sie mit der ganzen oder nur mit drei Vierteln der Menge

Fig. 7.

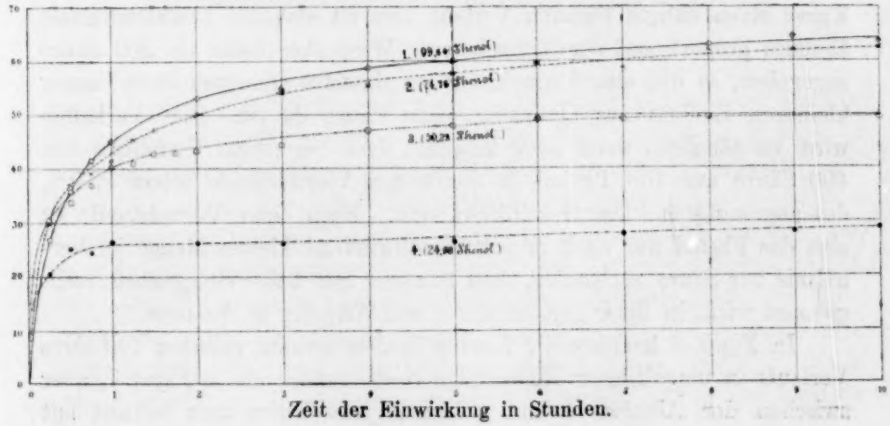
Von 100 Molekular-Gewichten Phenol sind sulfuriert:



Zeit der Einwirkung in Stunden.

Fig. 8.

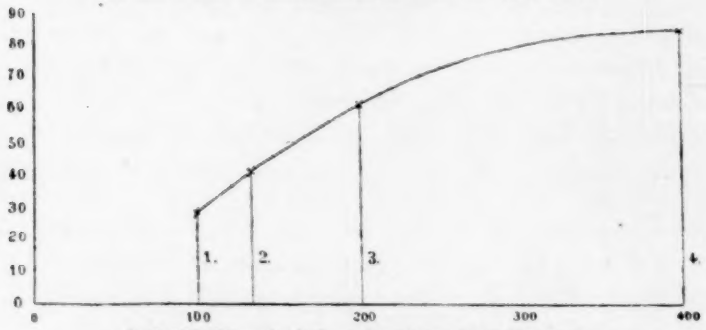
Von 100 Molekular-Gewichten Schwefelsäure sind verbraucht:



Zeit der Einwirkung in Stunden.

Phenol zusammengebracht wird, welche sie umsetzen kann. Aus Figur 7 ist ohne weiteres der grosse begünstigende Einfluss der Schwefelsäure zu erkennen. Er zeigt sich wieder sowohl darin, dass bei grösserer Säuremenge am Ende der Versuche nach 10 Stunden mehr Sulfonsäure gebildet ist, als auch in erster Linie an der Beschleunigung der Anfangsgeschwindigkeit. Diese ist schon an dem steileren Ansteigen der Kurven der Reihe nach zu erkennen, wird aber noch deutlicher durch Konstruktion einer Kurve aus den in der ersten Viertelstunde umgesetzten Prozenten Phenol als Ordinaten und der auf 100 Phenol kommenden Anzahl Säuremolekeln als Abscissen. Die so erhaltene Kurve (Fig. 9) steigt anfangs rasch, später aber immer langsamer an,

Fig. 9.

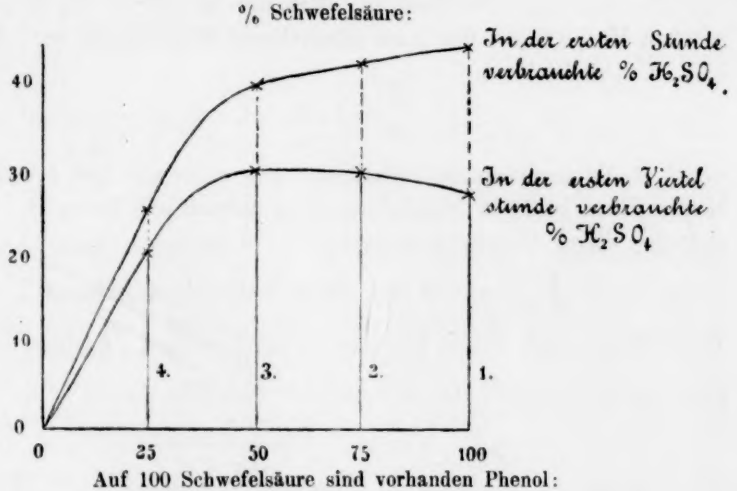


ist also im Gegensatz zu der entsprechenden für Chinolin konkav gegen die Abscissenaxe. Zwischen den Abscissen 100 und 200 nimmt die Kurve einen nahezu linearen Verlauf, hier ist also der beschleunigende Einfluss proportional der Vermehrung. Wird aber mehr als 200 Säure zugegeben, so übt eine Vermehrung um dasselbe Quantum einen immer kleineren Einfluss aus, je mehr schon Säure da ist. Dies Verhalten wird verständlich, wenn man bedenkt, dass bei einem Verhältnis von 400 Säure auf 100 Phenol in der ersten Viertelstunde schon 83·9 % des angewandten Phenols sulfuriert sind. Nach einer Viertelstunde ist also das Phenol nur noch in fast verschwindend kleiner Menge im Verhältnis zur Säure vorhanden, dass letzterer gar keine Gelegenheit mehr geboten wird, in ihrer ganzen Masse zur Wirkung zu kommen.

In Figur 8 kommen die Kurven in dem weitaus grössten Teil ihres Verlaufs in umgekehrter Reihenfolge nacheinander als in Figur 7, aber zwischen der Abscisse 0 und 1 kommt jede Kurve zum Schnitt mit

jeder andern, folglich haben sie am Anfang die umgekehrte Reihenfolge als später; aus dem Nullpunkt treten also die Kurven in derselben Reihenfolge wie in Figur 7 nämlich: 1, 2, 3, 4. Somit verläuft im ersten Augenblick 4 steiler als 3, 3 steiler als 2 und 2 steiler als 1, was den die Anfangsgeschwindigkeit hemmenden Einfluss des Phenols beweist. Derselbe würde durch eine jedenfalls gegen die Abscissenaxe fallende Kurve dargestellt werden, wenn man die Differentialquotienten der einzelnen Kurven für den ersten Augenblick als Ordinaten und die Menge des Phenols im Verhältnis zur Säure als Abscissen auftrüge. Dass aber der hemmende Einfluss nicht sehr gross ist und sehr bald zurücktritt gegen die andere Wirkung der Phenolmenge, welche darin besteht, dass von grösserer Masse auch mehr sulfuriert wird, beweist das frühe gegenseitige Schneiden der Kurven. Zuerst schneidet Kurve 4 die 3

Fig. 10.



anderen, dann biegt 3, hierauf 2 ein und 1 steigt so, nachdem sie alle geschnitten, am höchsten an. Dies besagt, dass, je weniger Phenol da ist, desto schneller der hemmende Einfluss desselben zurücktritt. Da schon vor Ablauf der ersten Viertelstunde die Kurve 4 alle 3 anderen durchschnitten hat, und bei ihr daher kein hemmender Einfluss des Phenols mehr zu bemerken ist, bekommt man durch Benützung der in der ersten Viertelstunde verbrauchten Säuremengen als Ordinaten kein vollständiges Bild des Einflusses vom Phenol mehr. Es resultiert eine anfangs ansteigende und dann langsam fallende Kurve (Fig. 10). Nach einer Viertelstunde ist also ein schwach hemmender Einfluss des Phenols

nur noch bei einer Variation der Phenolmenge zwischen 50 und 100 zu bemerken, während bei Anwendung von weniger als 50 Phenol schon ein Mangel an demselben eingetreten ist. Werden die nach der ersten Stunde verbrauchten Säuremengen als Ordinaten aufgetragen, so bekommt man eine anfangs rasch, dann langsamer ansteigende und — wenigstens innerhalb der bei den Versuchen eingehaltenen Grenzen — nicht mehr fallende Kurve (Figur 10). Nach einer Stunde war also der hemmende Einfluss des Phenols bei allen Versuchsreihen überwunden.

Da nach dem vorhergehenden die Säure der Stoff ist, welcher den weitaus grössten Einfluss auf die Reaktion ausübt, wurde versucht, den zeitlichen Verlauf der Sulfurierung in Beziehung zu den vorhandenen Mengen SO_3 bezw. H_2SO_4 zu setzen und ihn so mathematisch zu formulieren.

Die einfachste Annahme ist, dass die in jedem Augenblick umgesetzte Menge Säure der noch umsetzbaren proportional sei. Man erhält so die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x),$$

wobei A die ursprünglich vorhandene und x die zur Zeit t umgesetzte Menge Säure beide in Molekulargewicht ausgedrückt bedeutet. Die Integration dieser Gleichung ergiebt:

$$\int \frac{dx}{dt} = k \,.\, dt\,; \quad -lg\,(A - x) = kt + \text{const.}$$

da für $t = 0$ auch $x = 0$ ist, wird $-lg\ A = \text{const.}$: folglich

$$lg\ A - lg\ (A - x) = kt$$

$$lg\,\frac{a}{a - x} = kt\,; \quad \frac{1}{t}\,lg\,\frac{A}{A - x} = k.$$

Somit musste, wenn diese Gleichung auf den Verlauf stimmte, der Quotient $\frac{1}{t} \cdot lg\,\frac{A}{A - x}$ konstant sein. Eine Ausrechnung desselben für mehrere Versuchsreihen ergab, dass dies für die meisten durchaus nicht der Fall ist, denn die Zahlenwerte nehmen mit wachsendem t erst rasch, dann langsam ab. Nur die mit Chinolin ausgeführten Reihen I, II, III zeigten keine so grossen Abweichungen der Zahlen von einander, für I waren die Differenzen derselben gering. Als Beleg hierfür mögen die für einige Reihen berechneten Werte folgen, wobei der Einfachheit halber Briggische Logarithmen an die Stelle der natürlichen gesetzt sind.

t in Stunden	Chinolin Reihe I	Chinolin Reihe III	Chinolin Reihe V	Phenol Reihe 2
1	0·01368	0·0458	0·0953	0·24413
2	0·01390	0·0378	0·0702	0·15139
3	0·01413	0·0314	0·0559	0·11241
4	0·01363	0·0279	0·0482	0·08964
5	0·01330	0·0257	0·0423	0·07453
6	0·01314	0·0242	0·0378	0·06383
7	0·01262	0·0229	0·0344	0·05700
8	0·01225	0·0219	0·0317	0·05126
9	0·01180	0·0209	0·0296	0·04644
10	0·01135	0·0199	0·0277	0·04225

Es folgt aus diesen Zahlen, dass der Umsatz nicht der noch vorhandenen Säurenmenge proportional ist.

Bei der Grösse des Einflusses, den die Säure ausübt, konnte ferner die Annahme gemacht werden, dass in jedem Augenblick die umgesetzte Menge Säure dem Quadrat der noch übrigen proportional sei. Dann ist die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (A-x)^2$$

Die Integration giebt:

$$k \,.\, t = \frac{1}{A-x} - \frac{1}{A} = \frac{x}{A\,(A-x)} \quad \text{oder} \quad A \,.\, k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x} = \text{const.}$$

Wurde dieser Quotient $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$ für die Reihen ausgerechnet, so ergaben sich ebenfalls stark veränderliche Zahlen; jedoch waren es wieder die Kurven I, II, III, welche der Bedingung, dass dieser Quotient konstant sein sollte, am nächsten genügten.

Folgende Tabelle zeigt die Änderungen der Zahlenwerte des Ausdrucks $\frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$ für einige Reihen.

t in Stunden	Chinolin Reihe I	Chinolin Reihe III	Chinolin Reihe V	Phenol Reihe 2
1	0·0320	0·1111	0·2497	0·754
2	0·0331	0·0953	0·1951	0·504
3	0·0342	0·0807	0·1737	0·391
4	0·0334	0·0734	0·1418	0·321
5	0·0331	0·0688	0·1270	0·272
6	0·0332	0·0661	0·1159	0·237
7	0·0322	0·0639	0·1071	0·215
8	0·0316	0·0621	0·1000	0·196
9	0·0308	0·0603	0·0943	0·180
16	0·0299	0·0582	0·0901	0·165

Stellt man die Ausdrücke $lg\ \frac{A}{A-x}$ und $\frac{A}{A-x}$ graphisch dar, so

erhält man Kurven, welche in ihrem Verlauf einander sehr ähnlich sehen. Dies erklärt sich dadurch, dass beide Ausdrücke einen gleichen ersten Näherungswert besitzen, wie sich durch Entwicklung derselben in Reihen zeigen lässt.

Der Hauptgrund dafür, dass sich der Verlauf der Sulfurierung nicht in eine einfache Formel kleiden lässt, ist darin zu suchen, dass noch andere Faktoren die Reaktion beeinflussen und so den Vorgang komplizieren. Solche Faktoren sind die Menge der sich bildenden Sulfonsäure und das bei der Sulfurierung mit H_2SO_4 entstehende Wasser. Diese beiden Stoffe wirken hemmend auf den Umsatz, da sie die wirksame Säure verdünnen und so das Zusammentreffen der Säuremolekeln mit den Chinolin- bezw. Phenolmolekeln seltener machen. Bei den Versuchen mit Phenol wurde immer möglichst dieselbe Menge Wasser dem Gemisch zugesetzt, so dass diese wohl keinen komplizierenden Einfluss ausüben konnte, bei den Versuchen mit Chinolin war dagegen ein Einhalten desselben Verhältnisses von H_2SO_4 zu SO_3 durch alle Versuchsreihen nicht möglich. Daher kommt, wie schon oben angedeutet wurde, für diese ein weiterer Faktor in Betracht, nämlich das je nach der zugesetzten Menge H_2SO_4 wechselnde Verhältnis von SO_3 zu Chinolin dem Volumen nach.

Wenn es auch nicht gelungen ist, den Einfluss der wirksamen Stoffe mathematisch zu formulieren, so steht doch jedenfalls das fest, dass der Einfluss der Säure weitaus am grössten ist. Bei der Sulfurierung mit rauchender Säure ist dies sehr natürlich, da das SO_3 direkt als solches in das Umsetzungsprodukt eintritt, während in dem Chinolin, das ja eine sehr stabile Verbindung ist, erst eine Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff gelöst werden muss. Aber auch bei der Sulfurierung mit H_2SO_4, bei der man wohl eine Dissociation der H_2SO_4 in H_2O und SO_3 annehmen muss, ist es erklärlich, wenn man bedenkt, wie leicht diese eintritt im Verhältnis zur Schwierigkeit der Spaltung des Phenols in C_6H_4OH und H. Die Untersuchungen zeigen ferner deutlich, dass der Verlauf der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure derselbe ist wie mit verdünnter. Bei der rauchenden Säure ist allein das Anhydrid das wirksame Agens, während die Schwefelsäure nur Verdünnungsmittel ist, also dieselbe Funktion hat, wie das Wasser beim Sulfurieren mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Sulfurierung ist somit in ihrem Verlauf und ihrer Abhängigkeit von der Masse der wirkenden Stoffe vollständig analog der Nitrierung. Denn einerseits zeigen die für die Sulfurierung aufgestellten Kurven einen ganz ähnlichen Verlauf wie die von Giersbach und

Kessler für die Nitrierung aufgestellten, andererseits üben sowohl Schwefelsäure und Salpetersäure als auch Chinolin, Phenol und Benzol untereinander denselben Einfluss auf die Reaktion aus, erstere einen beschleunigenden, letztere einen hemmenden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen auf Anregung von Herrn Professor Dr. Lothar Meyer ausgeführt.

Die Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution.

Von

Dr. R. Gartenmeister.

Versuche, welche ich im chemischen Laboratorium der Bergakademie zu Berlin im Auftrage des Herrn Professor Finkener über Methoden zur Bestimmung der Zähigkeit von Flüssigkeiten auszuführen hatte, veranlassten mich, im Anschluss daran die Zähigkeit einer grösseren Anzahl von reinen Kohlenstoffverbindungen zu bestimmen.

Bekanntlich versteht man unter Zähigkeit einer Flüssigkeit den Widerstand, welchen dieselbe der Verschiebung ihrer kleinsten Schichten entgegensetzt. Dieser Widerstand ist für dieselbe Substanz bei der nämlichen Temperatur konstant. Man bezeichnet die Arbeit, welche zur Überwindung des Widerstandes erforderlich ist, als die Konstante der Zähigkeit oder der inneren Reibung.

Man bestimmt diese Konstante am zweckmässigsten durch Beobachtung des Fliessens in kapillaren Röhren.

Nach Poiseuille[1]) ist die innere Reibung, z, einer Flüssigkeit beim Fliessen durch enge Röhren proportional der 4. Potenz des Radius, r, der Kapillarröhre und dem Druck, p, unter welchem die Flüssigkeit durch die Kapillare getrieben wird, umgekehrt proportional der Länge, l, der Kapillarröhre und dem Volum, v, welches in der Zeiteinheit durch die Kapillare fliesst. Das ergiebt den Ausdruck:

$$z = \frac{r^4 p}{l v}$$

oder z in Grammen ausgedrückt für das Quadratmeter Fläche der kleinsten Flüssigkeitsschichten und der in der Sekunde zurückgelegten Weglänge von einem Millimeter:

$$z = \frac{r^4 \pi p}{8 l v}.$$

Hagenbach[2]) wies nach, dass dieses nur ein spezieller Fall ist,

[1]) Annal. de Chim. et de Phys. (3) **7**, 50 und (3) **21**, 76. 1884.

[2]) Poggendorff's Annal. **109**, 385. 1860.

in welchem diejenige Arbeitsmenge, welche verbraucht wird um die Flüssigkeit vorwärts zu bewegen, verschwindend klein ist gegenüber derjenigen Arbeit, welche dadurch geleistet wird, dass die Flüssigkeitsschichten übereinander verschoben werden. Er giebt für die Berechnung der Konstanten der inneren Reibung die Formel:

$$z = \frac{r^4 \pi p}{8 l v} - \frac{v s}{2^{10/3} \pi g l}.$$

Neuerdings hat Finkener[1]) die Formel von Hagenbach korrigiert und nachgewiesen, dass

$$z = \frac{r^4 \pi p}{8 l v} - \frac{v s}{8 \pi g l},$$

also die Korrektur für diejenige Arbeitsmenge, welche zum Fortbewegen der Flüssigkeit verbraucht wird, enthalten in dem negativen Gliede der Gleichung, grösser ist, als Hagenbach angegeben hat.

Bei meinen Versuchen wählte ich die Dimensionen der Viscosimeter stets derart, dass die Korrektur für die Geschwindigkeit der ausfliessenden Substanz höchstens wenige Prozente des ganzen Wertes betrug. Doch wurde diese Korrektur nicht vernachlässigt, sondern das z nach der von Poiseuille und Hagenbach gegebenen Definition nach der Formel von Finkener berechnet.

Zu den zuerst ausgeführten Versuchen, welche sich fast ausschliesslich auf Acetessigester beschränkten, diente eine Vorrichtung, Apparat A, welche der von Poiseuille[2]) angewandten im Prinzip entspricht.

Die Konstanten für Apparat A sind: Volumen des kugeligen Gefässes, V, $= 18{\cdot}903$ ccm, Radius der Kapillare, r, $= 0{\cdot}31305$ mm, Länge derselben, l, $= 512{\cdot}1$ mm.

Der gesamte Druck, p (in Wasser von 4°), durch welchen die Flüssigkeit durch die Kapillare getrieben wird, setzt sich zusammen aus dem konstanten auf der Oberfläche der Versuchsflüssigkeit lastenden Druck p_1, welcher durch ein Wassermanometer gemessen wurde, dem konstanten Druck der ausfliessenden Flüssigkeit in der Höhe der unteren Marke über der Mitte der Ausflussöffnung, h, und dem veränderlichen Druck der ausfliessenden Flüssigkeit in dem ausgemessenen Gefäss, h_1. Es ist also:

$$p = p_1 + (h + h_1)\, s,$$

wenn s das spezifische Gewicht der Versuchsflüssigkeit ausdrückt.

[1]) Herr Prof. Finkener gedenkt eine darauf bezügliche Arbeit demnächst zu veröffentlichen und hat mir die vorläufige Benutzung seiner Formel gütigst gestattet. [2]) A. a. O. beschrieben.

Bei Apparat A wurde ermittelt $h = 14{\cdot}2$ mm, der mittlere Abstand der beiden Marken $= 26{\cdot}2$ mm. Es soll hier angenommen werden, dass der Druck der Versuchsflüssigkeit in Höhe des mittleren Abstandes der beiden Marken in der Wirkung dem veränderlichen Druck der ausfliessenden Flüssigkeit gleichwertig sei. Es ist dann bei Apparat A:

$$p = p_1 + 40{\cdot}4 \,.\, s.$$

Nach dem Einsetzen der Konstanten in die Formel von Finkener erhält man für diesen Apparat die vereinfachte Formel:

$$z = 0{\cdot}0_6 38963 \,.\, t\,(p_1 + 40{\cdot}4 \,.\, s) - \frac{0{\cdot}1497 \,.\, s}{t}.$$

Kugelgefäss und Kapillarröhre waren von Wasser umgeben, dessen Temperatur konstant erhalten wurde.

Diese Vorrichtung war nicht bequem zu handhaben. Im Verlaufe der zu Anfang dieser Abhandlung angeführten Versuche hatte sich ergeben, dass man die Zähigkeit mit gleicher Genauigkeit bestimmen könne, wenn man die Flüssigkeit aus einfachen Pipetten ausfliessen lässt, wenn bestimmte Bedingungen eingehalten werden.

Eine solche Pipette setzt sich zusammen aus einem kugeligen Gefäss, welches in zwei einander gegenüberstehende etwa 4 mm weite Röhren ausläuft und einer Kapillarröhre, welche mit einer der letzteren derartig verschmolzen ist, dass die Einmündung der Kapillare trichterförmig ist. Die 4 mm weiten Röhren sind nahe der Kugel auf etwa 2 mm verengt und hier mit Marken versehen.[1])

Steht die Pipette vertikal, so setzt sich der gesamte Druck, p, unter welchem die Versuchsflüssigkeit ausfliesst, zusammen aus dem konstanten Druck der ausfliessenden Flüssigkeit in der Höhe der unteren Marke über der Ausflussöffnung der Kapillare, h, und dem veränderlichen Druck der ausfliessenden Flüssigkeit, h_1. Letzterer sei gemessen durch den halben Abstand der beiden Marken. Es ist demnach:

$$p = (h + h_1)s.$$

Die Konstanten der benutzten Pipetten sind die folgenden:

	Pipette 1	Pipette 2	Pipette 3	Pipette 4
$V =$	8·1015	5·9641	3·3274	3·4280 cc
$r =$	0·31842	0·23163	0·18138	0·30524 mm
$l =$	335·2	340·9	342·2	352·4 mm
$h =$	354·4	355·3	360·1	374·8 mm
$h_1 =$	17·4	15·3	12·5	13·0 mm.

[1]) Eine ähnliche Vorrichtung ist schon früher von W. Ostwald konstruiert und von Arrhenius (diese Zeitschr. **1**, 285) beschrieben worden.

Nach dem Einsetzen der Konstanten in die Formel von Finkener erhält man die vereinfachten Formeln:

$$\text{Für Pipette } 1: z = 0{\cdot}0_3 55267 \,.\, s \,.\, t - \frac{0{\cdot}09803 \,.\, s}{t}.$$

$$\text{„ „ } 2: z = 0{\cdot}0_3 20599 \,.\, s \,.\, t - \frac{0{\cdot}07097 \,.\, s}{t}.$$

$$\text{„ „ } 4: z = 0{\cdot}0_3 13910 \,.\, s \,.\, t - \frac{0{\cdot}03944 \,.\, s}{t}.$$

$$\text{„ „ } 3: z = 0{\cdot}0_2 10944 \,.\, s \,.\, t - \frac{0{\cdot}03945 \,.\, s}{t}.$$

An ihrem unteren Ende wurden die Pipetten im Tubus einer Glasglocke von etwa 15 Litern Inhalt mittelst eines Gummistopfens befestigt, über dessen untere Fläche die Kapillare um nur wenige mm hervorragte, und das obere Ende durch Drähte in der Axe der Glocke festgelegt. Die Glocke wurde auf einen Dreifuss gesetzt und mit Wasser gefüllt. Die Pipetten wurden genau in die vertikale Lage gebracht. Die Temperatur des Wassers war leicht konstant zu erhalten.

Zur Ausführung der Versuche wurde an das Ausflussende der Pipette mittelst Gummischlauchs ein Glasröhrchen befestigt und dieses in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht. Letztere wurde sodann mit Hilfe eines am oberen Ende der Pipette befestigten Gummischlauches bis über die obere Marke aufgesaugt und dieser Gummischlauch durch einen Glasstab geschlossen. Konnte angenommen werden, dass die Versuchsflüssigkeit die Temperatur des die Pipette umgebenden Wassers angenommen hatte, so wurde das Ausflussende der Pipette nach Entfernung des unteren Gummischlauches derartig mit dem den Rest der Substanz enthaltenden Gefäss in Berührung gebracht, dass die Flüssigkeit aus der Pipette ohne zu tropfen in das Gefäss zurückfliessen konnte. Sodann wurde der Glasstab aus dem oberen Gummischlauch entfernt und der Durchgang des Meniskus durch beide Marken beobachtet. Die zwischen beiden Beobachtungen verflossene Zeit wurde mittelst eines Chromographen bestimmt, welcher Ablesungen bis zu $^1/_5$ Sekunde gestattete.

Die Versuche wurden stets wiederholt angestellt und nur dann benutzt, wenn die Zahlen bis auf etwa 0·2 % übereinstimmten. Grössere Differenzen als diese liessen sich darauf zurückführen, dass sich Körperchen im obersten Teile der Kapillare festgesetzt hatten. Es wurde deshalb diese Stelle während der Ausführung der Versuche wiederholten Beobachtungen mittelst einer Lupe unterzogen.

Zur Kontrolle für die richtige Auswertung der Instrumente wurde mit allen die Zähigkeit des Wassers gemessen. Es war für Wasser bei 20°:

in App. A	Pipette 1	Pipette 2	Pipette 3	Pipette 4	
$t = 256{\cdot}6$	187·4	501·6	751·6	94·6	Sekunden
$z =$ 0·1029	0·1029	0·1030	0·1038	0·1029	

p für App. $A = 1035{\cdot}0$ mm.

Mit Ausnahme der bei Anwendung von Pipette 3 erhaltenen Zahl stimmen die Werte für z gut mit einander überein. Trotz wiederholter Auswertung der Pipette 3 vermochte ich die Ursache der erheblichen Abweichung nicht zu ermitteln. Der Gebrauch dieser Pipette ist auf vier Messungen beschränkt.

Um noch weitere Sicherheit zu gewinnen über die Genauigkeit der Messungen mittelst der Pipetten, wurde die Zähigkeit einiger Acetessigester, welche bereits in Apparat A bestimmt war, auch durch Pipette 1 gemessen. Die Abweichungen betrugen nicht mehr als 0·2 %.

Hiernach kann der Fehler, welcher bei der Bestimmung gemacht wurde, mit Ausnahme der wenigen Messungen mittelst Pipette 3, nicht grösser als 0·3 % sein. Über die Grösse derjenigen Fehler, welche durch Verunreinigung der Substanz bedingt sind, fehlt eine generelle in Zahlen ausdrückbare Vorstellung. Es wird diese Grösse wesentlich davon abhängen, ob die untersuchten Substanzen mehr oder weniger schwer zu reinigen sind. Um die Beurteilung der Reinheit der einzelnen Substanzen zu erleichtern, befindet sich in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Resultate neben meiner Bestimmung des spez. Gewichts die scheinbar zuverlässigste frühere Beobachtung. Diese Angaben sind vorzugsweise den bekannten eingehenden Studien über das Molekularvolumen entnommen.

Die Auswahl der Substanzen geschah in allgemeinen unter dem Gesichtspunkte, dass einige möglichst vollständige homologe Reihen zusammengestellt werden konnten. Doch finden sich in den Tabellen auch Messungen an vereinzelten Substanzen, welche gerade zu Gebote standen.

Die Herstellung und Reinigung der nicht käuflichen Präparate geschah nach bekannten Methoden. Ein Theil der Präparate wurde mir von Herrn Professor W. Lossen in Königsberg, Pr. aus der dortigen Sammlung gütigst zur Verfügung gestellt.

Die meisten Messungen beschränken sich auf die Temperatur von 20°. Sie sind in den Tabellen 1—7 zusammengestellt. Doch wurden mit einigen Substanzen auch Messungen bei verschiedenen Temperaturen

ausgeführt. Diese Resultate sind in Tabelle 8 enthalten. In den Tabellen bezeichnet m das Molekulargewicht, I das Instrument, t die Ausflusszeit in Sekunden.

Ferner sind zum Zwecke des Studiums der Beziehungen zwischen Zähigkeit und Molekulargewicht die Quotienten $\frac{z}{m}$ und $\frac{z}{m^2}$ beigefügt, welche der besseren Übersicht halber auf 10000 bezw. auf 1000000 bezogen sind. In Tabelle 7 bezeichnet, wie bereits angegeben, p_1 die auf 4° reduzierte Manometerhöhe in mm Wasser, p den gesamten auf Wasser von 4° berechneten Druck in mm. Als spez. Gewicht ist in dieser Abhandlung das Gewicht eines Kubikzentimeters der Substanz in Grammen zu verstehen. Für Substanzen, deren Konstitution nicht näher angegeben ist, ist die normale anzunehmen.

Tabelle 1.

Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsprodukte.

Substanz	Formel	m	Spez. Gew. bei 20° Gartenmeister	Spez. Gew. bei 20° Frühere Beobach.	I	t	z	$z.\frac{10000}{m}$	$z.\frac{1000000}{m^2}$
Dipropyl	C_6H_{14}	86	0·6600	0·6588	Pip. 2	233·6	0·0315	3·7	4·3
Diallyl	C_6H_{10}	82	0·6929	0·6902	„ 2	197·4	0·0280	3·4	4·2
Benzol	C_6H_6	78	0·8805	0·8799	„ 2	361·8	0·0654	8·6	11·1
Äthylbenzol	C_8H_{10}	106	0·8677	0·8678	„ 2	384·8	0·0686	6·5	6·1
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	85	1·2953	—	„ 2	165·4	0·0439	5·2	6·1
Chloroform	$CHCl_3$	119·5	1·4823	1·487	„ 2	188·6	0·0568	4·8	4·0
Kohlenstofftetrachlorid	CCl_4	154	1·5926	1·593	„ 2	311·7	0·1019	6·6	4·3
Methyljodid	CH_3J	142	2·277	2·264	„ 2	110·0	0·0500	3·5	2·5
Äthyljodid	C_2H_5J	156	1·936	1·935	„ 2	150·5	0·0593	3·8	2·4
Propyljodid	C_3H_7J	170	1·747	1·743	„ 2	211·8	0·0757	$4·4_5$	2·6
Propylbromid	C_3H_7Br	123	1·3515	1·350	„ 2	196·4	0·0545	$4·4_3$	3·6

Tabelle 2. Alkohole.

Methylalkohol	CH_4O	32	0·7943	0·7946	Pip. 1	143·2	0·0623	19·5	61
Äthylalkohol	C_2H_6O	46	0·7901	0·7895	„ 1	281·2	0·1225	26·7	58
Propylalkohol	C_3H_8O	60	0·8052	0·8037	„ 1	511·2	0·2273	37·9	63
Heptylalkohol	$C_7H_{16}O$	116	0·8233	0·8205	„ 4	794·0	0·715	61·6	53
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	130	0·8264	0·8241	„ 4	1006·6	0·912	70·2	54
Isopropylalkohol	C_3H_8O	60	0·7854	0·7834	„ 1	571·2	0·2479	41·3	69
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	74	0·8019	0·8020	„ 1	928·0	0·4112	55·6	75
Propylenglykol	$C_3H_8O_2$	76	1·0436	1·042	„ 1	7917	4·566	601	791
Benzylalkohol	C_7H_8O	108	1·0419	1·043	„ 4	499·4	0·569	52·7	49
Meta-Kresol	C_7H_8O	108	1·0332	1·0336	„ 4	1661	1·878	174	161

Tabelle 3. Säuren.

Ameisensäure	CH_2O_2	46	1·2187	1·2187	Pip. 1	273·6	0·1839	40·0	87
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	1·0502	1·0514	„ 4	109·6	0·1256	20·9	34·8
Propionsäure (aus Propylalkohol)	$C_3H_6O_2$	74	0·9929	0·9921	„ 4	104·2	0·1128	15·2	20·5
„ (a. Cyanäthyl)	$C_3H_6O_2$	74	0·9916	0·9980	„ 4	104·0	0·1125	—	—
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88	0·9580	0·9546	„ 1	308·8	0·1634	18·6	21·1
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102	0·9386	0·9384	„ 1	439·6	0·2279	22·3	21·9

Tabelle 3. Säuren (Fortsetzung).

Substanz	Formel	m	Spez. Gew. bei 20° Gartenmeister	Spez. Gew. bei 20° Frühere Beobach.	l	t	s	$\frac{s.10.000}{m}$	$\frac{s.100.0000}{m^2}$
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0·9279	0·9282	Pip.	1	636·2	0·3263	28·1	24·2
Heptylsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	0·9163	0·9152	„	4	443·2	0·4440	34·2	26·3
Octylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	0·9115	0·9101	„	4	587·8	0·586	40·7	28·3
Nonylsäure	$C_9H_{18}O_2$	158	0·9053	0·9049	„	1	1698·0	0·848	53·7	34·0
Dimethylessigsäure	$C_4H_8O_2$	88	0·9482	0·9457	„	1	254·4	0·1332	15·1	17·2
Diäthylessigsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0·9241	0·920	„	1	631·0	0·3221	27·8	24·0
Dipropylessigsäure	$C_8H_{16}O_2$	144	0·9053	0·9049	„	1	1557·0	0·779	54·1	37·6
Methyläthylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$	102	0·9365	0·940	„	1	405·2	0·2096	20·5	20·1
Methylpropylessigsäure	$C_6H_{12}O_2$	116	0·9237	0·929	„	1	572·8	0·2923	25·2	21·7
Äthylpropylessigsäure	$C_7H_{14}O_2$	130	0·9148	—	„	1	918·6	0·4643	35·7	27·5

Tabelle 4. Äther.

Diäthyläther	$C_4H_{10}O$	74	0·7161	0·7166	Pip.	2	166·2	0·0242	3·3	4·4
Methylpropyläther	$C_4H_{10}O$	74	0·7256	0·725	„	2	173·2	0·0256	3·5	4·7
Dipropyläther	$C_6H_{14}O$	102	0·7478	0·744	„	2	282·6	0·0433	4·3	4·2
Diisopropyläther	$C_6H_{14}O$	102	0·7203	0·724	„	2	223·4	0·0329	3·2	3·2
Diisobutyläther	$C_8H_{18}O$	130	0·7431	—	„	2	500·4	0·0763	5·9	4·5
Diacetyläther	$C_4H_6O_3$	102	—	1·073	Ap.	A[1])	236·6	0·0948	9·3	9·1
Phenol-Methyläther	C_7H_8O	108	0·9917	0·994	Pip.	1	203·4	0·1110	10·3	9·5
Phenol-Äthyläther	$C_8H_{10}O$	122	0·9636	0·965	„	1	242·2	0·1286	10·5	8·6
Phenol-Propyläther	$C_9H_{12}O$	136	0·9457	0·947	„	1	307·5	0·1604	11·8	8·7
o-Kresol-Methyläther	$C_8H_{10}O$	122	0·9781	0·979	„	1	451·7	0·1343	11·0	9·0
o-Kresol-Äthyläther	$C_9H_{12}O$	136	0·9500	0·950	„	1	506·4	0·1474	10·8	8·0
o-Kresol-Propyläther	$C_{10}H_{14}O$	150	0·9353	0·935	„	1	714·0	0·2034	13·6	9·0
p-Kresol-Äthyläther	$C_9H_{12}O$	136	0·9475	0·950	„	1	285·6	0·1492	11·0	8·1
Thymol-Methyläther	$C_{11}H_{16}O$	164	0·9369	0·937	„	1	249·2	0·2336	14·2	8·7
Thymol-Äthyläther	$C_{12}H_{18}O$	178	0·9178	0·917	„	1	281·4	0·2566	14·4	8·1
Thymol-Propyläther	$C_{13}H_{20}O$	192	0·9122	0·912	„	1	394·2	0·3596	18·9	8·7

Tabelle 5. Ketone.

Dimethylketon	C_3H_6O	58	0·7997	0·7905	Pip.	2	204.8	0·0334	5·8	9·9
Diäthylketon	$C_5H_{10}O$	86	0·8141	0·816	„	2	286·6	0·0478	5·6	6·5
Dipropylketon	$C_7H_{14}O$	114	0·8204	0·820	„	2	245·6	0·0751	6·5	5·7
Methyläthylketon	C_4H_8O	72	0·8158	0·805	„	2	268·8	0·0449	6·2	8·6
Methylpropylketon	$C_5H_{10}O$	86	0·8081	0·808	„	2	307·2	0·0509	5·9	6·9
Methylbutylketon	$C_6H_{12}O$	100	0·8137	0·814	„	2	382·4	0·0638	6·4	6·4
Dimethylaceton	$C_5H_{10}O$	86	0·8055	0·805	„	2	296·6	0·0490	5·7	6·6
Diäthylaceton	$C_7H_{14}O$	114	0·8186	0·816	„	2	424·2	0·0713	6·3	5·5
Dipropylaceton	$C_9H_{18}O$	142	0·8749	—	„	2	727·0	0·1308	9·2	6·5
Methyläthylaceton	$C_6H_{12}O$	100	0·8132	0·813	„	2	354·6	0·0592	5·9	5·9
Methylpropylaceton	$C_7H_{14}O$	114	0·8658	—	„	2	481·6	0·0856	7·5	6·6
Äthylpropylaceton	$C_8H_{16}O$	130	0·8308	—	„	2	506·8	0·0865	6·6	5·1

Tabelle 6. Ester.

Ameisensaures Methyl	$C_2H_4O_2$	60	0·9715	0·974	Pip.	2	179·6	0·0355	5·9	9·9
Ameisensaures Äthyl	$C_3H_6O_2$	74	—	0·921	Ap.	A[2])	405·6	0·0411	5·5	7·5
Ameisensaures Propyl	$C_4H_8O_2$	88	0·8913	0·904	Pip.	2	314·2	0·0574	6·5	7·4
Ameisensaures Butyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0·8925	0·890	„	2	384·0	0·0704	6·9	6·8
Ameisensaures Isopropyl	$C_4H_8O_2$	88	0·8686	0·866	„	2	293·0	0·0522	5·9	6·7
Ameisensaures Isobutyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0·8763	0·867	„	2	377·2	0·0680	6·7	6·6
Essigsaures Methyl	$C_3H_6O_2$	74	0·9301	0·938	„	2	205·6	0·0391	5·3	7·1

[1]) $p = 1036$. [2]) $p = 1041$.

Tabelle 6. Ester (Fortsetzung).

Substanz	Formel	m	Spez. Gew. bei 20° Gartenmeister	Spez. Gew. bei 20° Frühere Beobach.	l	t	z	$z\frac{10\,000}{m}$	$z\frac{100\,0000}{m^2}$
Essigsaures Äthyl	$C_4H_8O_2$	88	0·8952	0·901	Pip. 2	250·8	0·0460	5·2	5·9
Essigsaures Propyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0·8856	0·887	„ 2	334·6	0·0608	6·0	5·9
Essigsaures Isopropyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0·8708	—	„ 2	300·0	0·0536	5·2	5·1
Essigsaures Isobutyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0·8702	0·880	„ 2	401·6	0·0718	6·2	5·3
Propionsaures Methyl	$C_4H_8O_2$	88	0·9131	0·917	„ 2	251·2	0·0470	5·3	6·1
Propionsaures Äthyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0·8924	0·891	„ 2	299·4	0·0548	5·4	5·3
Propionsaures Propyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0·8816	0·882	„ 2	379·0	0·0686	5·9	5·1
Buttersaures Methyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0·8976	0·879	„ 2	318·8	0·0588	5·8	5·7
Buttersaures Äthyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0·8787	0·879	„ 2	377·2	0·0681	5·9	5·1
Buttersaures Propyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0·8716	0·874	„ 2	472·6	0·0847	6·5	5·0
Isobuttersaures Methyl	$C_5H_{10}O_2$	102	0·8886	0·890	„ 2	289·8	0·0527	5·2	5·1
Isobuttersaures Äthyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0·8662	0·870	„ 2	337·6	0·0601	5·2	4·5
Isobuttersaures Propyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0·8640	0·866	„ 2	424·8	0·0755	5·8	4·5
Valeriansaures Methyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0·8887	0·890	„ 2	398·0	0·0727	6·3	5·4
Valeriansaures Äthyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0·8744	0·876	„ 1	177·5	0·0857	6·6	5·1
Valeriansaures Propyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0·8695	0·867	„ 3	887·8	0·1073	7·5	5·1
Methyläthylessigs. Methyl	$C_6H_{12}O_2$	116	0·8847	—	„ 2	363·0	0·0660	5·7	4·9
Methyläthylessigs. Äthyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0·8678	0·871	„ 2	413·8	0·0738	5·7	4·4
Methyläthylessigs. Propyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0·8697	—	„ 2	484·0	0·0861	6·0	4·2
Methylpropylessigs. Methyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0·8765	—	„ 2	435·0	0·0784	6·0	4·6
Methylpropylessigs. Äthyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0·8644	0·865	„ 2	503·4	0·0895	6·2	4·3
Methylpropylessigs. Propyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0·8669	—	„ 3	967·8	0·1167	7·4	4·6
Diäthylessigsaures Methyl	$C_7H_{14}O_2$	130	0·8797	—	„ 2	438·8	0·0794	6·1	4·7
Diäthylessigsaures Äthyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0·8633	0·866	„ 2	483·0	0·0858	6·0	4·1
Diäthylessigsaures Propyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0·8688	—	„ 2	675·4	0·1208	7·6	4·8
Äthylpropylessigs. Methyl	$C_8H_{16}O_2$	144	0·8750	—	„ 2	521·2	0·0939	6·5	4·5
Äthylpropylessigs. Äthyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0·8572	—	„ 3	862·5	0·1028	6·5	4·1
Äthylpropylessigs. Propyl	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0·8695	—	„ 3	1231·0	0·1489	8·7	5·0
Dipropylessigs. Methyl	$C_9H_{18}O_2$	158	0·8710	—	„ 2	686·2	0·1230	7·8	4·9
Dipropylessigs. Äthyl	$C_{10}H_{20}O_2$	172	0·8659	—	„ 2	816·0	0·1454	8·5	4·9
Dipropylessigs. Propyl	$C_{11}H_{22}O_2$	186	0·8644	—	„ 2	1027·2	0·1827	9·8	5·3
Benzoësaures Methyl	$C_8H_8O_2$	136	1·0888	1·086	„ 1	349·4	0·2099	15·4	11·3
Benzoësaures Äthyl	$C_9H_{10}O_2$	150	1·0478	1·047	„ 1	394·4	0·2285	15·2	10·1
Phenylpropions. Methyl	$C_{10}H_{12}O_2$	164	1·0436	1·043	„ 4	284·6	0·3249	19·8	12·1
Phenylpropions. Äthyl	$C_{11}H_{14}O_2$	178	1·0162	1·016	„ 1	601·8	0·3375	18·9	10·7
Phenylpropions. Propyl	$C_{12}H_{16}O_2$	192	0·9984	0·997	„ 1	727·6	0·4014	20·9	10·9

Tabelle 7. Acetessigester (Apparat *A*).

Substanz	Formel	m	Siedepunkt	Spez. Gew. bei 20°	p_1	p	t	z	$z\frac{10.000}{m}$	$z\frac{100.0000}{m}$
Acetessigsaures Methyl	$C_5H_8O_3$	116	171·0	1·0724	991·7	1035·0	423·8	0·1704	14·7	12·7
Methylacetessigsaures Methyl	$C_6H_{10}O_3$	130	174·0	1·0229	991·7	1033·0	399 2	0·1603	12·3	9·5
Äthylacetessigsaures Methyl	$C_7H_{12}O_3$	144	185·0	1·0070	991·7	1032·4	484·0	0·1943	13·5	9·4
Propylacesessigsaures Methyl	$C_8H_{14}O_3$	158	201·0	0·9838	991·7	1031·5	583·7	0·2343	14·8	9·4
Dimethylacetessigs. Methyl	$C_7H_{12}O_3$	144	173·0	1·0070	991·7	1032·4	516·3	0·2075	14·4	10·0
Diäthylacetessigsaures Methyl	$C_9H_{16}O_3$	172	203·5	0·9893	991·7	1031·7	1024·0	0·4115	23·9	13·9
Dipropylacetessigs. Methyl	$C_{11}H_{20}O_3$	200	227·5	0·9617	991·7	1030·6	1616·4	0·6490	32·4	16·2
Methyläthylacetessigs. Methyl	$C_8H_{14}O_3$	158	187·5	0·9939	991·7	1031·9	621·2	0·2496	15·8	10·0
Methylpropylacetessigs. Methyl	$C_9H_{16}O_3$	172	205·0	0·9796	Pipette 1		532·4	0·2881	16·7	9·8
Äthylpropylacetessigs. Methyl	$C_{10}H_{18}O_3$	186	216·0	0·9780	991·7	1031·2	1214·0	0·4876	26·2	14·1

Tabelle 7. Acetessigester (Apparat *A*) (Fortsetzung).

Substanz	Formel	m	Siedepunkt	Spez. Gew. bei 20°	p_1	p	t	z	$z.\frac{10.000}{m}$	$z.\frac{100.000}{m}$
Acetessigsaures Äthyl	$C_6H_{10}O_3$	130	180·5	1·0242	995·7	1037·1	425·4	0·1716	13·2	10·1
Methylacetessigsaures Äthyl	$C_7H_{12}O_3$	144	183·5	0·9898	995·7	1035·7	417·5	0·1680	11·5	8·0
Äthylacetessigsaures Äthyl	$C_8H_{14}O_3$	158	195·0	0·9745	995·7	1035·0	484·1	0·1953	12·3	7·8
Propylacetessigsaures Äthyl	$C_9H_{16}O_3$	172	209·0	0·9610	995·7	1034·5	563·4	0·2268	13·2	7·7
Dimethylacetessigsaures Äthyl	$C_8H_{14}O_3$	158	182·5	0·9771	991·7	1031·1	479·6	0·1923	12·2	7·7
Diäthylacetessigsaures Äthyl	$C_{10}H_{18}O_3$	186	212·5	0·9674	995·7	1034·7	870·4	0·3506	18·8	10·1
Dipropylacetessigsaures Äthyl	$C_{12}H_{22}O_3$	214	235·5	0·9447	991·7	1029·9	1205·5	0·4835	22·6	10·6
Methyläthylacetessigs. Äthyl	$C_9H_{16}O_3$	172	197·5	0·9722	991·7	1030·9	588·5	0·2361	13·7	7·9
Methylpropylacetessigs. Äthyl	$C_{10}H_{18}O_3$	186	212·5	0·9580	995·7	1034·7	676·2	0·2724	14·6	7·9
Äthylpropylacetessigs. Äthyl	$C_{11}H_{20}O_3$	200	223·0	0·9570	991·7	1030·3	963·6	0·3867	19·3	9·7

Tabelle 8. (Pipette 1.)

Temperatur	Spez. Gew.	t	z	$z.\frac{1000000}{m^2}$
Ameisensäure				
10°	1·2308	339·4	0·2306	109
20°	1·2187	273·6	0·1839	87
30°	1·2065	224·6	0·1493	71
40°	1·1941	190·0	0·1248	59
50°	1·1720	162·4	0·1045	49
Buttersäure				
10°	0·9682	366·4	0·1958	25·3
20°	0·9580	308·0	0·1629	21·1
30°	0·9479	261·2	0·1365	17·6
40°	0·9377	229·0	0·1183	15·3
50°	0·9274	200·8	0·1025	13·2
Methylalkohol				
10°	0·8046	165·0	0·0729	71·2
20°	0·7943	143·2	0·0623	60·8
30°	0·7843	126·0	0·0540	52·7
40°	0·7742	112·2	0·0473	46·2
50°	0·7640	99·8	0·0414	40·4
Äthylalkohol.				
10°	0·7985	340·8	0·1502	71·0
20°	0·7901	281·2	0·1225	57·9
30°	0·7815	237·2	0·1020	48·2
40°	0·7729	199·4	0·0848	40·1
50°	0·7644	172·2	0·0723	34·2
Propylalkohol				
10°	0·8125	653·4	0·2934	87·5
20°	0·8052	511·2	0·2273	63·1
30°	0·7973	406·8	0·1791	49·8
40°	0·7890	325·2	0·1416	39·3
50°	0·7802	266·8	0·1148	31·9
Isopropylalkohol				
10°	0·7940	771·2	0·3383	94·0
20°	0·7854	571·2	0·2479	68·9
30°	0·7765	430·6	0·1846	51·3
40°	0·7675	331·2	0·1403	39·0
50°	0·7582	259·2	0·1083	30·1
Isobutylalkohol				
10°	0·8099	1295·0	0·5797	106·0
20°	0·8019	928·0	0·4112	75·1
30°	0·7940	685·8	0·3008	54·9
40°	0·7865	513·2	0·2230	40·7
50°	0·7792	395·2	0·1704	31·1

Bevor ich zur Diskussion dieser Versuchsresultate übergehe, sollen die bisher über diesen Gegenstand vorliegenden Untersuchungen auf ihre Zuverlässigkeit geprüft werden.

Trotzdem durch die Arbeiten von Poiseuille und Hagenbach die Untersuchungen über das mechanische Gesetz der Bewegung von

Flüssigkeiten in engen Röhren zu einem gewissen Abschluss gebracht waren und trotzdem von Hagenbach eine rationelle Formel für die Berechnung der Konstanten der inneren Reibung gegeben war, so hatten doch diejenigen Forscher, welche ihre Aufmerksamkeit den Beziehungen zwischen Zähigkeit und chemischer Konstitution zuwandten, den deutlich vorgezeichneten Weg nicht eingeschlagen. Sie begnügten sich damit, die Zeiten mit einander zu vergleichen, welche die Substanzen beim Durchfliessen derselben Kapillarröhre unter gleichem Druck und bei der nämlichen Temperatur gebrauchten. Abgesehen davon, dass es nicht als rationell erscheinen kann, ein bereits gegebenes absolutes Mass durch ein relatives zu ersetzen, ist ein solches Verfahren auch geeignet, Fehlerquellen zu verdecken und uns im unklaren zu lassen über die Fehlergrenzen.

Graham[1]) giebt für die von ihm benützten Instrumente die folgenden Daten:

	Apparat C	Apparat D	Apparat E
$V=$	8·075 cc	4·135 cc	3·725 cc
$l=$	28 mm	37·5 mm	53 mm
$r=$	0·0471 mm	0·05162 mm	0·0429 mm

Der Druck, welcher auf der Oberfläche der Flüssigkeit lastet, ist bei allen Versuchen $=760$ mm Quecksilber. Der von der ausfliessenden Flüssigkeit selbst ausgeübte Druck ist gegenüber dem erstgenannten so gering, dass man ihn vernachlässigen darf.

Die Zeit, welche Wasser von 20° zum Ausfliessen gebrauchte, war bei Apparat $C=348$ Sek., bei Apparat $D=470$ Sek., für Apparat $E=913$ Sek. Berechnet man nach diesen Daten das z nach der Formel von Finkener, so erhält man für Apparat $C=0{\cdot}0274$, für Apparat $D=0{\cdot}0778$ und für Apparat $E=0{\cdot}0632$, während nach den umfangreichen und zuverlässigen Versuchen von Poiseuille $z_{20°}=0{\cdot}1029$ ist.

Alkohol von 20° gebrauchte beim Fliessen durch Apparat $D=562$ Sek., daraus berechnet sich $z_{20}=0{\cdot}0962$, während sich aus meinen[2]) Messungen der Wert 0·1225 ergiebt.

In Apparat C war die Ausflusszeit für Essigsäure $=445{\cdot}5$ Sek., das ergiebt $z_{20}=0{\cdot}0339$. Die Ausflusszeit für Aceton in demselben Apparat wurde $=139{\cdot}6$ Sek. gefunden, daraus $z_{20}=-0{\cdot}0003$.

Es ist diejenige Arbeit, welche zum Fortbewegen der ausfliessenden Flüssigkeit verbraucht wird, im Verhältnis zu derjenigen Arbeit, welche

---

[1]) Phil. Transaction S. 373, 1861; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. **123**, 90.
[2]) Aus Tabelle 2.

durch Überwindung des inneren Widerstandes der Flüssigkeit geleistet wird, bei Grahams Versuchen so gross, dass schon dieserhalb ein einfacher Vergleich der Ausflusszeiten nicht statthaft ist.

Jedoch sind deshalb die von Graham gegebenen Zahlen, als relative, nicht ohne Wert, wenn man von ihnen auch nicht grosse Genauigkeit erwarten darf. Die Zahlen sind um so ungenauer, je mehr die Zähigkeit der untersuchten Substanz von derjenigen des Wassers abweicht.

So berechnet z. B. Graham die spezifische Zähigkeit der Essigsäure bei 20° (Wasser = 1) zu 1·28, während sich mit Berücksichtigung der Korrektur für die Geschwindigkeit 1·24 und nach meiner Beobachtung 1·22 ergiebt. Der Fehler beträgt hier also 6 %. Die spez. Zähigkeit für Aceton von 20° ist nach Graham = 0·401, nach meiner[1]) Bestimmung = 0·324. Die Differenz zwischen beiden Beobachtungen beträgt 24 %.

Rellstab[2]) macht über die Dimensionen der von ihm benutzten Instrumente nicht so genaue Angaben, dass ein neueres Nachrechnen seiner Beobachtungen nach einer rationellen Formel möglich wäre. Die Thatsache, dass Rellstab eine längere Kapillarröhre benutzte als Graham, lässt seine Versuche als zuverlässiger erscheinen. Er misst nicht, wie auch Graham, die Zähigkeit, sondern die Transpirationen und erhält, indem er die Ausflusszeiten mit einander vergleicht und die Ausflusszeit für Wasser von 0° = 1 setzt, die spezifische Transpiration.

Von Guerout[3]) wird über seine Methode der Bestimmung der Zähigkeit nichts mitgeteilt. Er berechnet nicht die Zähigkeit einer Substanz, sondern, indem er die Formel von Poiseuille umkehrt, den Grad der Beweglichkeit, „coëfficient d'écoulement capillaire", sodass er unter Weglassung der Konstanten der Formel von Poiseuille für seine Konstante, K, den Ausdruck $K = \frac{Ql}{Hd^4}$ erhält, in welchem Q die Zahl der in einer Sekunde ausfliessenden Kubikmillimeter Flüssigkeit, l die Länge der Kapillarröhre, d den Radius derselben und H den Druck in mm Wasser von 4° bezeichnet.

Přibram und Handl[4]) wählten für ihre ersten Versuche eine horizontal liegende Röhre von etwa 200 mm Länge und 0·0979 mm

[1]) Aus Tabelle 5.

[2]) Über Transpiration homologer Flüssigkeiten. Inaug.-Diss. Bonn. 1868.

[3]) Compt. rend. **81**, 1025. 1875; ibid. **83**, 1291. 1876; im Auszuge.

[4]) Wiener Ber. 78, **2**, 113. 1878; ibid. 80, **2**, 17. 1879; Poggend. Beibl. **1**, 116, ibid. 84. **2**, 717. 1881.

Radius und einen konstanten Druck von 1 Meter Wasser, welcher auf der Oberfläche der ausfliessenden Flüssigkeit lastete.

Der Druck, welchen die ausfliessende Flüssigkeit selbst ausübt, ist bei diesen Versuchen eliminiert. Technische Schwierigkeiten veranlassten die genannten Forscher bei einigen Versuchen die Röhre vertikal zu stellen; jedoch gaben sie diese Vorrichtung gänzlich auf, nachdem sie erkannt hatten, dass die so erzielten Resultate wenig zuverlässig seien. Sie gingen zum Gebrauch einer U-förmig gebogenen Kapillarröhre über.

Wenn man auch, streng genommen, die Art des Fliessens in gebogenen Röhren a priori nicht als analog mit derjenigen in geraden Röhren annehmen darf, so dürfte doch ein Fehler, der daraus hergeleitet werden könnte, für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kommen. Anders verhält es sich mit den Bedenken, welche bereits Přibram und Handl selbst über das Ausserachtlassen desjenigen Druckes äusserten, welcher von der ausfliessenden Flüssigkeit ausgeübt wird. Sicherer, als die von ihnen vorgenommene experimentelle Prüfung, hätte eine einfache mathematische Betrachtung über die Fehlergrenzen Aufschluss gegeben.

Leider sind die Angaben über die Dimensionen der zuletzt benutzten Apparate nicht angegeben. Nehmen wir an, dass der von ihnen benutzte Apparat II dieselben Dimensionen gehabt hätte, als der in der ersten Abhandlung beschriebene Apparat, so setzt sich der Druck, welcher die Flüssigkeit durch die Kapillare treibt, zusammen aus dem konstanten Druck von 1000 mm (Wasser), welcher auf der Flüssigkeitsoberfläche lastet, und dem veränderlichen Druck der Versuchsflüssigkeit, der in der U-förmig gebogenen Röhre bald positiv bald negativ sein wird. Beträgt die Höhe des durch Marken abgegrenzten Flüssigkeitsvolumens 40 mm und steht bei Beginn des Versuches die Flüssigkeit in beiden Schenkeln gleich hoch, so wird nach Beendigung des Versuches diejenige Oberfläche, auf welcher der konstante Druck lastet, um 40 mm niedriger, das Niveau im anderen Schenkel um ebensoviel höher stehen. Der wahre mittlere Druck ist demnach annähernd $1000 - \frac{80}{2} = 960$ mm. Wird nun die Flüssigkeit unter demselben konstanten Druck zurückgetrieben, so ist der mittlere Druck $1000 + \frac{80}{2} = 1040$ mm. Die Differenz zwischen beiden Beobachtungen wäre demnach bei Wasser 8 %. Bei anderen Flüssigkeiten würde die Differenz das achtfache des spezifischen Gewichts, so z. B. bei Jodmethyl 18 % betragen.

Ein weiterer Fehler leitet sich aus der Vernachlässigung der Kor-

rektur für die Geschwindigkeit her, welche bei Flüssigkeiten verschiedener Zähigkeit verschieden ausfallen müsste. Doch bleibt dieser Fehler, vorausgesetzt, dass die Dimensionen der zuletzt benutzten Instrumente denjenigen nahe kamen, welche für die in der ersten Abhandlung beschriebene Vorrichtung gegeben sind, weit hinter dem vorgenannten Fehler zurück.

Přibram und Handl vergleichen die Ausflusszeiten mit einander und setzen die Zeit, welche Wasser von 0° beim Fliessen durch dieselbe Röhre nach ihren Beobachtungen gebrauchen würde, = 100. So erhalten sie für die „spezifische Zähigkeit", Z_x, einer Substanz x, den Ausdruck:

$$Z_x = \frac{t_x \cdot 100}{tw},$$

in welchem t_x die Zeit ist, welche x, t_w die Zeit, welche Wasser von 0° beim Durchfliessen derselben Röhre gebraucht. Da die Zähigkeit des Wassers bei 0° nach Poiseuille 0·182 ist, so erhält man die absolute Reibungskonstante aus den Zahlen für die spez. Zähigkeit nach Přibram und Handl nach der Gleichung:

$$z = \frac{Z \cdot 0{\cdot}182}{100}.$$

Weiter soll an der Hand des neuen Versuchsmaterials ermittelt werden, wie weit die bisher in bezug auf die Zähigkeit angegebenen allgemeinen Gesetze bezw. Regelmässigkeiten zutreffend sind.

1. Dass die Zähigkeit „im allgemeinen" mit dem Molekulargewicht wächst, ist schon durch die früheren Untersuchungen festgestellt worden. Als einzige Ausnahme war bekannt, dass die Zähigkeit der Ameisensäure grösser als diejenige der Essigsäure, diese grösser als diejenige der Propionsäure ist. War das Verhalten der Ameisensäure in Anbetracht des Umstandes, dass ihre Konstitution von derjenigen der übrigen Säuren abweicht, weiter nicht auffallend, so war doch die grössere Zähigkeit der Essigsäure gegenüber derjenigen der Propionsäure um so überraschender.

Bei den in Tabelle 7 zusammengestellten Acetessigestern ist eine Abweichung von der Regel in weiterem Umfange gegeben. Nur die Methylester der Acetessigsäure selbst, sowie der Methyl- und Äthylacetessigsäure zeigen eine um weniges geringere Zähigkeit als deren Äthylester. Die übrigen Äthylester haben grössere Zähigkeit als die Äthylester derselben Säure. Die Differenzen wachsen mit dem Molekulargewicht.

Fasst man Essigsäure und Propionsäure als Methyl- und Äthylkarboxyl auf, so findet man zwischen beiden Abweichungen eine gewisse Analogie.

2. Guerout schliesst aus wenigen Versuchen, dass metamere Ester gleiche Zähigkeit haben, ohne die vorher von Rellstab gemachte entgegenstehende Angabe zu beachten. Přibram und Handl haben bereits nachgewiesen, dass die Annahme von Guerout irrig ist. Die vorliegenden Versuche bestätigen die von Rellstab zuerst aufgestellte Regel, dass metamere Ester verschiedene Zähigkeiten haben, in weitestem Umfange. Dagegen ist der Zusatz von Rellstab, dass sich die Zähigkeiten einander um so mehr nähern, je weniger die Siedepunkte von einander abweichen, nur im allgemeinen zutreffend. Vergleicht man bei Tabelle 7 die Siedepunkte der Acetessigester mit deren Zähigkeit, so findet man, dass die Siedepunkte der Äthylester stets um etwa gleich viel Grade höher liegen als diejenigen der Methylester derselben Säure, während bei der Zähigkeit Regelmässigkeiten ganz anderer Art vorliegen.

3. Brühl[1]) sagt: „Es ist höchst wahrscheinlich eine allgemeine Regel, dass von isomeren Körpern eine gleiche Anzahl von Molekülen zum Durchfliessen einer Kapillare um so mehr Zeit gebraucht, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex der Verbindung: dass somit die spezifische Zähigkeit der organischen flüssigen Substanzen zu deren chemischer Konstitution in derselben Beziehung steht, wie ihre übrigen physikalischen Konstanten."

Dieser Ausspruch ist zwar im grossen und ganzen zutreffend, jedoch ist die Zahl der Ausnahmen eine sehr erhebliche. Ausser der schon unter 2. genannten Abweichung erfährt die Regel durch die vorliegenden Versuche auch noch in anderen Reihen vielfache Einschränkungen.

4. Rellstab zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass „Körper, die den Kohlenstoff zweifach gebunden enthalten, langsamer transpirieren als Körper mit einfach gebundenem Kohlenstoff."

Přibram und Handl haben bereits gefunden, dass die Zähigkeit des Allylalkohols geringer ist als diejenige des Propylalkohols. Ebenso hat nach Tabelle 1 Diallyl geringere Zähigkeit als Dipropyl. Dagegen ist die Zähigkeit des Benzols mehr als doppelt so gross als diejenige der beiden letztgenannten Substanzen. Nimmt man in den Allylverbindungen und im Benzol doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen an,

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **13**, 1529.

so folgt aus dem des vorhergehenden, dass die relativ grosse Zähigkeit des Benzols nicht auf Rechnung der doppelten Bindung zu setzen ist, sondern vielmehr mit denjenigen Eigenschaften korrespondiert, welche wir unter dem Namen der ringförmigen Bindung zusammenfassen.

5. Přibram und Handl erkannten bereits, dass ein inniger Zusammenhang zwischen Zähigkeit und Molekulargewicht nur in homologen Reihen vorhanden sei. Zum Zwecke des Studiums dieser Beziehungen wählten sie den anschaulichen Weg der graphischen Darstellung. Jedoch sind diese Forscher bei Aufstellung homologer Reihen nicht rationell vorgegangen. So sind die Reihen:

a) Chlorpropyl, Bromäthyl, Brompropyl, Jodäthyl, Jodpropyl,

b) Chlorisobutyl, Chlorisoamyl, Bromisobutyl, Jodisobutyl, Jodisoamyl

als homologe einer Diskussion unterzogen worden. Hierbei glaubten die Verfasser aus dem zufälligen Zusammenfallen der in das Koordinatensystem eingetragenen Werte für $z_{50°}$ der unter a) genannten Substanzen das Gesetz aussprechen zu dürfen: „Innerhalb dieser Reihe von Substanzen ist die Zunahme der Zähigkeit proportional der Zunahme des Molekulargewichts, die letztere mag durch Hinzutreten von CH_2 oder durch Austausch von *Cl, Br, J* bedingt sein.“ Dieser Regel widerspricht schon die Konstruktion der Kurven für $z_{10°}$, $z_{30°}$ und $z_{50°}$ der unter b) genannten Substanzen. Die Kurven sind um so flacher, je geringer mit steigender Temperatur die Zähigkeit wird, jedoch ist auch die Kurve für 50° noch weit von der Geraden entfernt.

Ebenso sind in den beiden weiteren Reihen der Säuren und Alkohole Verbindungen von ganz verschiedenartiger chemischer Konstitution zusammengestellt. Die Verfasser stellen nach der Diskussion der hierbei erhaltenen Kurven den Satz auf:

„Der Unterschied in den Durchflusszeiten wird immer kleiner (mit steigender Temperatur) und die diese Durchflusszeiten repräsentierenden Punkte nähern sich dabei mehr und mehr einer geraden Linie.“

Trotzdem dieser Satz sich mit dem für die Halogenverbindungen ausgesprochenen nicht deckt, stellen die Verfasser doch die allgemeine Regel auf:

„In homologen Reihen ist im allgemeinen die Zunahme der Zähigkeit der Zunahme des Molekulargewichts proportional.“

Zur weiteren Bestätigung dieser Regel geben Přibram und Handl noch die folgende kleine Tabelle, in welcher die Zahlen die Werte für z_{50} sind:

	Cl	*Br*	*J*
Isopropyl	16	22	28
Isobutyl	19	25·5	34·5
Isoamyl	22	(40·5)	40

Diese Tabelle schien die Regel zu bestätigen. Die Differenzen sind bei den Chloriden und Jodiden gleich gross. Jedoch ist s_{50} für das bei 36° siedende Chlorisopropyl durch Extrapolation mit folgenden Zahlen erhalten: $z_{10} = 22$, $z_{20} = 20$, $z_{30} = 18$. Das ergäbe für $z_{50} = 14$ und nicht 16. Damit fällt aber auch die ganze hier scheinbar vorliegende Regelmässigkeit zusammen.

Die von Přibram und Handl mitgeteilten Versuchsresultate lassen aber bereits Regeln anderer Art erkennen. Für die folgende Tabelle habe ich Z_{10}, Z_{30} und Z_{50} Přibram und Handl in z_{10}, z_{30} und z_{50} umgerechnet und für diese Temperaturen die Quotienten $\frac{z}{m}$ und $\frac{z}{m^2}$ hinzugefügt.

Tabelle 9. Chloride, Bromide und Jodide nach Přibram & Handl.

Substanz	z_{10}	z_{30}	z_{50}	$\frac{z_{10}}{m}$	$\frac{z_{30}}{m}$	$\frac{z_{50}}{m}$	$\frac{z_{10}}{m^2}$	$\frac{z_{30}}{m^2}$	$\frac{z_{50}}{m^2}$
Jodmethyl	0·057	0·049	—	4·0	3·5	—	2·8	2·4	—
Bromäthyl	0·044	0·035	—	4·0	3·3	—	3·7	3·0	—
Jodäthyl	0·065	0·053	0·045	4·2	3·4	2·9	2·7	2·2	1·9
Chlorpropyl	0·039	0·032	—	5·0	4·1	—	6·3	5·2	—
Brompropyl	0·057	0·048	—	4·6	3·9	—	3·8	3·1	—
Jodpropyl	0·086	0·069	0·051	5·0	4·0	3·0	3·0	2·4	1·8
Chlorisopropyl	0·040	0·033	—	5·1	4·2	—	6·5	5·3	—
Bromisopropyl	0·058	0·049	0·040	4·7	3·8	3·2	4·0	3·2	2·6
Jodisopropyl	0·085	0·067	0·053	5·0	4·0	3·1	3·0	2·3	1·8
Chlorisobutyl	0·055	0·043	0·035	5·9	4·6	3·7	6·4	5·0	4·3
Bromisobutyl	0·071	0·056	0·046	5·2	4·1	3·7	3·8	3·0	2·5
Jodisobutyl	0·100	0·078	0·063	5·4	4·2	3·4	2·9	2·3	1·9
Norm. Jodbutyl	0·106	0·084	0·069	5·7	4·5	3·8	3·1	2·5	2·0
Chlorisoamyl	0·064	0·050	0·040	6·0	4·7	3·8	5·7	4·5	3·7
Bromisoamyl	0·146	0·101	0·074	9·6	6·7	4·4	6·4	4·9	3·2
Jodisoamyl	0·122	0·093	0·073	6·2	4·7	3·7	3·1	2·4	1·9
Chlorallyl	0·040	0·034	—	5·2	4·4	—	6·8	5·7	—
Bromallyl	0·062	0·049	0·042	5·1	4·1	3·5	4·2	3·3	2·9
Jodallyl	0·082	0·066	0·055	4·9	4·0	3·3	2·9	2·4	1·9

Es dürfte bei Betrachtung dieser Tabelle leicht ins Auge fallen, dass 1) der Quotient $\frac{z}{m}$ für Verbindungen mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen bis auf wenige Ausnahmen und innerhalb der vorher ermittelten Fehlergrenzen konstant ist, und zwar für alle drei Temperaturen; dass ferner 2) der Quotient $\frac{z}{m^2}$ für alle Temperaturen konstant ist für Reihen, in denen sich das folgende Glied von dem vorhergehenden durch eine Differenz von CH_2 unterscheidet. Das ergiebt, mit anderen Worten ausgesprochen, die beiden Regeln:

1) Innerhalb der bei der Beobachtung innegehaltenen Temperaturgrenzen ist die Zähigkeit solcher Verbindungen, in welchen Chlor, Brom und Jod gegen einander ausgetauscht sind, proportional dem Molekulargewicht.

2) In homologen Reihen ist die Zähigkeit proportional dem Quadrat des Molekulargewichts.

In der Tabelle sprechen gegen diese beiden Regeln nur die Beobachtungen über Bromisoamyl. Doch ist es nicht wahrscheinlich, dass, entgegen allen übrigen Beobachtungen, die Zähigkeit dieser Verbindung grösser sei als diejenige des Jodisoamyls.

Unter meinen Beobachtungen finden sich, in Tabelle 1, nur zwei Verbindungen, welche zur Prüfung der ersten Regel dienen können. Dieselben bestätigen die Regel innerhalb der enger gezogenen Fehlergrenzen: $\frac{z}{m}$ für Brompropyl = 4·43, für Jodpropyl = 4·45.

Dagegen wird die zweite Regel durch meine Versuche in weitestem Umfange unterstützt, jedoch mit der Massgabe, dass man sich unter der Konstanten in der Formel $\frac{z}{m^2} = k$ nicht etwa eine Konstante der Mathematiker vorzustellen hat, sondern eine Konstante im Sinne physikalisch-chemischer Forschung, d. h. innerhalb mehr oder weniger enger Grenzen schwankend. Zur Begründung des Gesagten sei hier ein Satz von Přibram und Handl citiert:

„Es zeigt sich bei den meisten Untersuchungen über physikalische Erscheinungen, dass gewisse, sehr einfache Beziehungen zwischen zwei oder mehreren Grössen wohl nahezu, niemals aber vollkommen genau bestehen, und es wird dies bei einiger Überlegung vollkommen begreiflich, ja sogar selbstverständlich, da man niemals behaupten oder voraussetzen kann, dass das Verhalten eines Körpers in einer gewissen Beziehung nur von einem einzigen Umstande abhängig sei; es ist vielmehr klar, dass jede einzelne Eigenschaft einer Substanz, in unserem Falle also die Zähigkeit, von sehr vielen anderen Eigenschaften derselben Substanz abhängig sein muss, und dass es nur dann gelingen kann, eine (annähernde) einfache Beziehung zwischen zwei Eigenschaften in verschiedenen Substanzen aufzufinden, wenn alle übrigen massgebenden Eigenschaften nahezu gleich sind."

Hätte man Bedenken gegen den Gebrauch des Ausdruckes „Konstante", so könnte man $k \pm \Delta$ für k setzen. Es würde alsdann Δ diejenige Abweichung ausdrücken, welche durch die übrigen Eigenschaften einer Substanz bedingt ist.

Aus dem folgenden wird sich ergeben, dass in den einzelnen homologen Reihen Δ sehr klein und abwechselnd positiv und negativ, in anderen Reihen dagegen regelmässig veränderlich ist, in der einen Reihe mit dem Molekulargewicht wächst, in der anderen kleiner wird. Die Schwankungen sind im allgemeinen um so bedeutender, je grösser die Zähigkeit ist.

Es ist wahrscheinlich, dass eine mathematische Beziehung zwischen zwei Eigenschaften einer Substanz sich niemals mit voller mathematischer Genauigkeit auf eine andere Substanz wird beziehen lassen. Bei einer chemisch einheitlichen Substanz haben wir es mit solchen Vorgängen innerhalb derselben zu thun, welche sich der Beobachtung entziehen und welche sich in ihren Wirkungen als Eigenschaften äussern. Nach allen Untersuchungen über die letzteren hat es aber den Anschein, als ob diese inneren Vorgänge für jede Substanz ganz individuelle seien. Wir dürfen demnach nicht erwarten, dass zwei Eigenschaften einer Reihe von Substanzen sich so einfachen mathematischen Gesetzen fügen werden, wie wir sie z. B. aus der Bewegung des Stoffes im allgemeinen abzuleiten imstande sind. Wir müssen uns vielmehr zunächst damit begnügen, allgemeine Regeln aufzusuchen, welche durch eine Formel wie die obige ausgedrückt wird.

Die Ermittlung dieser „Konstanten" bietet hier den Vorteil, dass man ganze Gruppen von Körpern unabhängig vom Molekulargewicht mit einander vergleichen kann.

Betrachten wir jetzt jede der Tabellen 1—7 genauer.

Bei Tabelle 1 wurde schon hervorgehoben, dass grössere Zähigkeit nicht ein Attribut der sogenannten doppelten, sondern der ringförmigen Bindung der Kohlenstoffatome sei. Während der Quotient $\frac{z}{m^2}$ für Dipropyl und Diallyl 4·3 bezw. 4·2 beträgt, ist derselbe für Benzol 11·1, für Äthylbenzol 6·1. Aus letzterer Zahl ersieht man, dass durch den Eintritt von Äthyl in das Benzolmolekül die Zähigkeit relativ heruntergedrückt oder umgekehrt durch den Eintritt von Phenyl in das Äthylmolekül die Zähigkeit vergrössert wird. Die Zahlen für $\frac{z}{m^2}$ bei den Jodiden des Methyls, Äthyls und Propyls stimmen gut mit einander überein.

Aus Tabelle 2 ergiebt sich, dass bei den normalen Alkoholen der Wert $\frac{z}{m^2}$ zwischen 63 und 54 schwankt. Die beiden Isoalkohole ergeben höhere Werte. Die hohen Werte für $\frac{z}{m^2}$ bei den Alkoholen ge-

genüber denjenigen bei den Kohlenwasserstoffen — 4·2 bis 11·1 — zeigen, dass mit dem Eintritt einer Hydroxylgruppe in ein Molekül die Zähigkeit sehr erheblich erhöht wird.

Das zweiwertige Propylenglycol hat für $\frac{z}{m^2}$ den hohen Wert 791. Für das dreiwertige Glycerin ist nach sehr roher Bestimmung z etwa $= 85$ gefunden worden. Das ergiebt für $\frac{z}{m^2} = 10000$. Stellen wir diese Werte mit demjenigen für Propylalkohol zusammen, so erhalten wir: $\frac{z}{m^2}$ für $C_3H_7OH = 63$, für $C_3H_6(OH)_2 = 791$, für $C_3H_5(OH)_3 = 10000$. Man ersieht hieraus deutlich, in wie hohem Masse der wiederholte Eintritt der Hydroxylgruppe in dasselbe Molekül die Zähigkeit erhöht. Angesichts dieser Thatsache kann man sich der Annahme nicht verschliessen, dass die durch Wärme oder Lösungsmittel verflüssigten Kohlenhydrate ihre hohe Zähigkeit dem nach unserer Theorie in den Molekülen derselben angenommenen Gehalt an relativ vielen Hydroxylgruppen verdanken.

Interessant ist ferner das Verhalten der beiden isomeren Alkohole Benzylalkohol und Meta-Kresol. Bei ersterem, welcher die Hydroxylgruppe an den Äthylrest gebunden enthält, ist $\frac{z}{m^2} = 49$, nur wenig abweichend von den Werten für die Fettalkohole, für Meta-Kresol dagegen, in welchem die Hydroxylgruppe direkt an ein Kohlenstoffatom des Benzolringes gebunden ist, ist $\frac{z}{m^2} = 161$, also mehr als dreimal so gross.

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Untersuchungen der Säuren bestätigen zunächst den bei den Alkoholen hervorgetretenen Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Zähigkeit, doch sind die Werte für $\frac{z}{m^2}$ niedriger, als bei den Alkoholen. Sie wachsen von der Buttersäure zur Nonylsäure von 21·1 zu 34·0, also um 62 %. Das ist bedeutend und scheint gegen die Regel zu sprechen, dass die Zähigkeit proportional sei dem Quadrat des Molekulargewichts. Noch stärker wachsen die Werte bei Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylessigsäure. Ferner ist hervorzuheben, dass $\frac{z}{m^2}$ von der Dimethyl- zur Diäthylessigsäure um 40 %, von dieser zur Dipropylessigsäure um 57 %, von Methyläthylessigsäure zu Äthylpropylessigsäure um 37 %, und zwischen den den letzteren isomeren einfach substituierten Essigsäuren, der Valeriansäure und der Heptylsäure, um nur 20 % wächst.

Das ergiebt aber die Regel: In homologen Reihen zweifach substi-

tuierter Essigsäuren wächst die Zähigkeit mit steigendem Molekulargewicht stärker, als in der Reihe einfach substituierter und bei gleichnamig substituierten Essigsäuren stärker als bei ungleichnamig substituierten. Es ist also nicht auffallend, wenn z. B. der Diäthylessigsäure fast gleiche Zähigkeit eigen ist als der normalen Capronsäure, dagegen die Zähigkeit der Dipropylessigsäure erheblich grösser ist als diejenige der normalen Octylsäure. Es braucht also von metameren Verbindungen nicht immer die normale die grössere Zähigkeit zu haben.

Als Beitrag für die Beurteilung des Einflusses geringer Verunreinigungen mögen die Untersuchungen der beiden nach verschiedenen Methoden dargestellten Propionsäuren dienen. Diese Werte stimmen genau mit einander überein.

Bei den in Tabelle 4 zusammengestellten Äthern halten sich die Werte für $\frac{z}{m^2}$ bei ähnlicher Konstitution innerhalb enger Grenzen. Diejenigen Äther, welche ein Radikal mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome enthalten, ergeben für den Quotienten $\frac{z}{m^2}$ erheblich höhere Zahlen als die zwei Radikale der Fettreihe enthaltenden Äther.

Bezüglich der in Tabelle 5 zusammengestellten Ketone ist zunächst zu bemerken, dass Methyläthylketon, wie schon die starke Abweichung des von mir beobachteten spez. Gewichts von der früheren Messung vermuten lässt, nicht ganz rein war. Geringe Ausbeute gestattete nicht eine gründliche Reinigung durch fraktionierte Destillation.

Wie in den übrigen Tabellen tritt auch bei dieser Tabelle in denjenigen Reihen, welche man als streng homologe betrachten darf, das Anwachsen der Werte $\frac{z}{m}$ mit steigendem Molekulargewicht hervor. Dagegen sind die Quotienten $\frac{z}{m^2}$ annähernd gleich. Nur Dimethyl- und Methyläthylketon zeigen etwas grössere Zahlen. Fasst man bei metameren Ketonen die Werte $\frac{z}{m_2}$ oder, was hier gleichbedeutend ist, direkt die Zähigkeit ins Auge, so zeigt sich deutlich, dass die Differenzen in derselben nicht innnerhalb der Fehlergrenzen liegen, dass somit die Zähigkeiten metamerer Ketone verschieden sind. Jedoch lassen sich aus dem vorliegenden Material Regeln nicht erkennen.

Tabelle 6 wird uns zeigen, dass bei den Estern im allgemeinen dieselben regelmässigen Beziehungen vorliegen, wie bei den Säuren, jedoch durch den Eintritt des Alkoholradikals in die Hydroxylgruppe vielfach modifiziert, teilweise verdeckt.

Dass Ester schwierig von den letzten Resten der zu ihrer Herstel-

lung verwendeten Alkohole zu befreien sind, ist schon öfter hervorgehoben worden. Von den von mir untersuchten Estern könnten nur, wie ein Vergleich der spez. Gewichte zeigt, einige Ameisensäure- und Essigsäureester beachtenswerte Verunreinigungen enthalten.

Bei oberflächlicher Betrachtung der in dem Rubrum $\frac{z}{m}$ enthaltenen Zahlen könnte man zunächst den Eindruck gewinnen, als ob diese Zahlen mit gleicher Annäherung übereinstimmten wie die Werte für $\frac{z}{m^2}$. Unterzieht man jedoch einzelne wahre homologe Reihen, wie z. B. ameisensaures Methyl bis Butyl, der Betrachtung, so ist ein Wachsen unverkennbar. Im grossen und ganzen schwankten diese Quotienten $\frac{z}{m}$ zwischen 5·2 und 9·8. Dass dieselben bei den Methyl- und Äthylestern derselben Säure stets nahe bei einander liegen, ist auf das bekannte abweichende Verhalten der an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe zurückzuführen.

Aus vorstehendem folgt schon, dass $\frac{z}{m^2}$ für Methylester stets grösser ist, als für Äthylester. Jedoch tritt der die Zähigkeit erhöhende Einfluss der an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe mit wachsendem Molekulargewicht mehr und mehr zurück, entsprechend dem prozentualen Verhältnis zwischen Alkohol- und Säureradikal.

Dass die Werte $\frac{z}{m^2}$ bei den Ameisensäurestern durchschnittlich grösser sind, als bei den Essigsäureestern, bei diesen grösser als bei den Propionsäureestern, entspricht dem Verhalten der Säuren selbst. Dagegen sind die Werte für Propionsäure-, Buttersäure- und Valeriansäureester mit gleichem Alkoholradikal nahezu gleich gross.

Wie in dieser Abhandlung schon hervorgehoben wurde, haben frühere Forschungen bereits ergeben, dass metameren Estern verschiedene Zähigkeit eigen ist. Ferner stellen Přibram und Handl die hierauf bezüglichen Regeln auf:

1. „Von zwei isomeren Estern hat jener die grössere Zähigkeit, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradikal besitzt."

2. „Die Unterschiede in der spezifischen Zähigkeit werden im allgemeinen grösser, wenn die Differenzen der Molekulargewichte der in den verglichenen Estern enthaltenen Alkohol- (oder Säure-)Radikale anwachsen."

Beide Sätze sind das Produkt unzulänglichen Versuchsmaterials und müssen auf Grund der hier vorliegenden Versuche als unrichtig be-

zeichnet werden. Die folgende Zusammenstellung enthält neben der Benennung der Substanz die Werte für $\frac{z}{m^2}$. Ohne Beeinträchtigung der daraus zu ziehenden Schlüsse könnte man auch die Zähigkeiten selbst eintragen.

	Methyl	Athyl	Propyl	Butyl
Ameisens.	9·9	7·5	7·4	6·8
Essigs.	7·1	5·9	5·9	
Propions.	6·1	5·3	5·1	
Butters.	5·7	5·1	5·0	
Valerians.	5·4	5·1	5·1	

Vergleicht man die für metamere Ester in den Diagonalen von oben rechts nach unten links stehenden Zahlen mit einander, so zeigt sich, dass a) von metameren Estern in allen beobachteten Fällen die Ameisensäureester die grösste Zähigkeit besitzen, b) die Methylester mit der durch a) bedingten Ausnahme grössere Zähigkeit haben als die Äthylester. Vorher wurde bereits nachgewiesen, dass die Zähigkeit der Methylester ganz allgemein grösser ist als diejenige der Äthylester. Daraus folgt aber die Unrichtigkeit der beiden von Přibram und Handl aufgestellten Sätze. In betreff derjenigen metameren Ester, welche in jedem der beiden Radikale mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten, lässt sich nur sagen, dass, wie bereits hervorgehoben, den Essigsäureestern grössere Zähigkeit eigen ist als den übrigen Estern, aber weitere Regelmässigkeiten aus dem vorliegenden experimentellen Material nicht hervortreten.

Ferner stellen Přibram und Handl in bezug auf metamere Ester den Satz auf:

3. „Der das normal konstituierte Radikal enthaltende Ester zeigt stets eine grössere Zähigkeit als der demselben isomere, und dieses gilt, mag die Isomerie im Alkohol- oder Säureradikal erfolgen."

Im allgemeinen mag diese Regel wohl zutreffend sein, jedoch lässt sich nach dem Vorstehenden erwarten, dass Ameisensäure- und Essigsäureisoester in vielen Fällen grössere Zähigkeit haben als die metameren normalen Ester der übrigen Säuren. Dieser Erwartung wird durch meine Beobachtungen auch in allen Fällen entsprochen.

Die Werte für $\frac{z}{m^2}$ bei den Benzoësäure- und den Phenylpropionsäureestern zeigen die schon bei anderen Gruppen hervorgehobene Erscheinung, dass Substanzen, welche ein Radikal mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome enthalten, relativ grössere Zähigkeit haben.

Wenden wir nunmehr unsere Aufmerksamkeit den in Tabelle 7

zusammengestellten Versuchen mit Acetessigestern zu. Zunächst sei hervorgehoben, dass auch hier die Werte $\frac{z}{m^2}$ für Methylester in allen Fällen grösser sind als diejenigen für Äthylester derselben Säure. Es bestätigt dies die bei den Fettsäureestern gegebene Regel, dass der an Sauerstoff gebundenen Methylgruppe eine im Verhältnis zu ihrem Atomgewicht grössere Zähigkeit zukommt als der gleichgebundenen Äthylgruppe.

Bei den substituierten Acetessigestern hat man als streng homologe Reihen zu unterscheiden: a) einfach, b) zweifach-gleichnamig und c) zweifach-ungleichnamig substituierte Ester. Bei den beiden unter a) fallenden Gruppen der Methyl- und Äthylester ist der Wert $\frac{z}{m^2}$ nahezu gleich gross. Bei den ungleichnamig substituierten Estern findet sich zwischen den Methylestern der Methyläthyl- und der Äthylpropylessigsäure eine Differenz von 44 %, zwischen den Äthylestern dieser Säuren eine Differenz von 23 %. Bei gleichnamig substituierten Estern haben wir von dimethylessigsaurem zu dipropylessigsaurem Methyl eine Differenz von 62 % und zwischen den entsprechenden Derivaten des acetessigsauren Äthyls eine Differenz von 28 %. Daraus ergeben sich für die Acetessigester die Regeln:

1. In Reihen zweifach substituierter Acetessigester wächst die Zähigkeit im Verhältnis zum Molekulargewicht stärker als bei einfach substituierten.

2. In Reihen gleichnamig substituierter Acetessigester wächst die Zähigkeit mit steigendem Molekulargewicht stärker als in Reihen ungleichnamig substituierter.

3. Es wächst die Zähigkeit in den Reihen der Disubstitutionsderivate des acetessigsauren Methyls mit steigendem Molekulargewicht schneller als in den korrespondierenden Reihen des acetessigsauren Äthyls.

Es sei daran erinnert, dass bereits gleichlautende Regeln für substituierte Essigsäuren aufgefunden wurden. Wenn es somit auch den Anschein hat, als ob für ein- und zweifach alkyl-substituierte Verbindungen diese Regel eine allgemeine wäre, so ist doch erst die Bestätigung für andere Reihen abzuwarten. Bei den Fettsäureestern sprechen die Werte $\frac{z}{m^2}$ nicht dagegen, jedoch treten bei denselben, wegen der erheblich kleineren Differenzen, die Regeln nicht so scharf hervor als bei den Fettsäuren und den Acetessigestern.

Ferner lässt der relativ hohe Wert für z, bezw. $\frac{z}{m^2}$, bei diäthylacetessigsaurem Äthyl, da gröbere Versuchsfehler bei diesen sorgfältig gereinigten Präparaten als ausgeschlossen erscheinen, darauf schliessen, dass man einfache mathematische Beziehungen zwischen zwei Eigenschaften einer Reihe von Körpern, hier der Zähigkeit und dem Molekulargewicht, selbst nicht in solchen Reihen erwarten darf, in welchen zwar in demselben Methanrest gleichartige Substitution erfolgte, die Gleichartigkeit jedoch bei einem Gliede der Reihe, hier beim diäthylacetessigsauren Äthyl, auf drei Alkyle ausgedehnt ist. Man muss vielmehr in Betracht ziehen, dass in Reihen solcher disubstituierter Acetessigester, welche drei gleiche Alkylgruppen enthalten, wie dimethylacetessigsaures Methyl, diäthylacetessigsaures Äthyl u. s. w. wiederum besondere Regelmässigkeiten auftreten könnten, welche geeignet wären, auf die Sätze 2. und 3. modifizierend einzuwirken.

Dass derartige Erwägungen auch bei Beurteilung der regelmässigen Beziehungen zwischen anderen physikalischen Eigenschaften homologer Reihen zu machen sind, soll an folgendem Beispiel dargethan werden.

Lossen[1]) hatte bewiesen, dass mit wenigen Ausnahmen die Differenzen der Siedetemperaturen zwischen Methyl- und Äthylestern derselben Säure kleiner seien als zwischen denjenigen der Äthyl- und Propylestern. Daran anschliessend diskutierte er die Frage, welchen Einfluss diese drei Radikale bei direkter Bindung an Kohlenstoffatome auf die Siedetemperaturen ausüben. Lossen kam dabei zu dem Schlusse, dass zwar in der Mehrzahl der Fälle bei der Bindung der Alkyle an Kohlenstoff die erste Differenz grösser sei als die zweite, dass jedoch in 45 % der beobachteten Fälle die erste Differenz kleiner als die zweite gefunden wurde. In der von Lossen gegebenen Tabelle finden sich auch dialkylierte Essigsäuren und mono- und dialkylierte Acetessigester.

Zur Bestätigung der von Lossen als wahrscheinlich ausgesprochene Regel möge die folgende Tabelle, 10, dienen. In derselben sind diejenigen korrigierten Siedetemperaturen, welche bei den zur Bestimmung der Zähigkeit benutzten Substanzen beobachtet wurden, zusammengestellt. Nach dem Vorgange von Lossen ist bei abwechselndem Gebrauch von CH_3 und *Me* für Methyl durch *Me* angedeutet, welche Methylgruppe durch Äthyl und Propyl ersetzt zu denken ist.

[1]) Lieb. Ann. 243, 64.

Tabelle 10 (Siedepunkte).

	Methyl-verbin-dungen	Δ_1	Äthyl-verbin-dungen	Δ_2	Propyl-verbin-dungen	$\Delta_1 - \Delta_2$
$\overset{Me}{CH_3} > CH.COOH$	154·0	22·5	176·5	21·0	197·5	+ 1·5
$\overset{Me}{C_2H_5} > CH.COOH$	176·5	17·0	193·5	15·0	208·5	+ 2·5
$\overset{Me}{C_3H_7} > CH.COOH$	197·5	11·0	208·5	19·0	227·5	— 8·0
$\overset{Me}{Me} > CH.COOH$	154	39·5	193·5	34	227·5	+ 5·5
$CH_3.CO.CH(Me)CO_2.CH_3$	174·0	11·0	185·0	16·0	201·0	— 5
$CH_3.CO.CH(Me)CO_2.C_2H_5$	183·5	12·5	195·0	14·0	209·0	— 1·5
$CH_3.CO.C(CH_3.Me)CO_2.CH_3$	173·0	14·5	187·5	18·5	205·0	— 4·0
$CH_3.CO.C(CH_3.Me)CO_2.C_2H_5$	182·5	15·0	197·5	15·0	212·5	± 0
$CH_3.CO.C(C_2H_5.Me)CO_2.CH_3$	187·5	16·0	203·5	12·5	216·0	+ 3·5
$CH_3.CO.C(C_2H_5.Me)CO_2.C_2H_5$	197·5	15·0	212·5	10·5	223·0	+ 4·5
$CH_3.CO.C(C_3H_7.Me)CO_2.CH_3$	205·0	11·0	216·0	11·5	227·5	— 0·5
$CH_3.CO.C(C_3H_7.Me)CO_2.C_2H_5$	212·5	10·5	223·0	12·5	235·5	— 2·0
$CH_3.CO.C(Me.Me)CO_2.CH_3$	173·0	30·5	203·5	24·0	227·5	+ 6·5
$CH_3.CO.C(Me.Me)CC_2.C_2H_5$	182·5	30·0	212·5	21·0	235·5	+ 9·0

In der Mehrzahl der Fälle ist $\Delta_1 - \Delta_2$ positiv, also die Differenz der Siedetemperaturen zwischen Methyl- und Äthylverbindungen grösser als zwischen Äthyl- und Propylverbindungen derselben Stammsubstanz. Aber auch die negativen Differenzen sprechen nicht gegen die von Lossen angesprochene Regelmässigkeit, wenn man die Erwägungen, welche bei der Zähigkeit dieser Verbindungen gemacht wurden, auf die Siedetemperaturen überträgt. Von grösseren negativen Differenzen haben wir zunächst in der Reihe $\overset{Me}{C_3H_7} > CH.COOH$ $\Delta_1 - \Delta_2 = -8$. Es sind aber in dieser Reihe die beiden ersten Glieder der Reihe ungleichnamig substituierte Verbindungen, während das dritte Glied ein gleichnamiges Substitutionsderivat ist. Ferner ergiebt die Reihe $CH_3.CO.CH(Me).CO_2.CH_3$ für $\Delta_1 - \Delta_2 = -5$; nur das erste Glied dieser Reihe enthält zwei gleiche Alkoholradikale. In der Reihe $CH_3.CO.C(CH_3.Me).CO_2.CH_3$, welche für $\Delta_1 - \Delta_2 = -4$ ergiebt, enthält nur das erste Glied drei gleiche Alkoholradikale. Es geht daraus hervor, dass die Siedetemperaturen bei Verbindungen mit gleichen Alkylen relativ höher liegen als bei Verbindungen mit verschiedenen Alkylen. Gleicherweise ergiebt sich, dass die von Lossen angeführte Regelmässigkeit sich nur mit Sicherheit vorfinden lassen wird in Reihen, in welchen die sämtlichen Glieder entweder gleiche oder verschiedene Alkyle enthalten. So tritt die Regel in den Reihen $\overset{Me}{Me} > CH.CO_2H$,

$CH_3.CO.C(Me.Me).CO_2.CH_3$ und $CH_3.CO.C(Me.Me)CO_2.C_2H_5$ deutlich hervor.

Nach dieser Abschweifung sei ein praktisches Ergebnis der Studie über die Zähigkeit der Acetessigester hervorgehoben.

Noch in neuerer Zeit ist wiederholt die Frage nach der Konstitution der Acetessigsäure aufgeworfen und diskutiert worden. Geuther[1]) verteidigt aus Gründen rein chemischer Natur die von ihm aufgestellte Formel, $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$,[2]) nach welcher die Säure zugleich ein tertiärer Alkohol, bezw. Phenol, mit einer sogenannten doppelten Bindung wäre. Dagegen nimmt Wislicenus[3]) die von Frankland und Duppa[4]) aufgestellte Ketonformel, $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$, an.

Es wurde schon hervorgehoben, dass eine Hydroxylgruppe einer Substanz eine relativ hohe Zähigkeit verleiht. Vergleicht man ferner die Zähigkeiten der Säuren und Alkohole mit denjenigen ihrer ätherartigen Derivate, so findet man, dass in allen Fällen die Zähigkeit der ersteren ein Vielfaches derjenigen ihrer Äther ist, welche im Alkoholradikal nur wenige Kohlenstoffatome enthalten. Wäre die Alkoholformel von Geuther richtig, so würde man für die Alkylderivate des acetessigsauren Methyls und Äthyls, als ätherartige Derivate derselben, eine erheblich geringere Zähigkeit zu erwarten haben als für ihre Stammsubstanz. Jedoch ist das nicht der Fall. Die geringen negativen Differenzen zwischen dem Methyl- und Äthylester der Acetessigsäure einerseits und ihren Methylderivaten andererseits erklärt sich aus dem Umstande, das bei der Substitution die sekundäre Bindung eines Kohlenstoffatomes in die tertiäre übergeführt wird. Dagegen zeigen bereits die Äthylsubstitutionsderivate erheblich grössere Zähigkeit als ihre Stammsubstanzen. Es widersprechen demnach diese Versuche direkt der Annahme von Geuther, dass die Acetessigsäure ausser in der Karboxylgruppe noch eine Hydroxylgruppe enthält.

Vergleicht man die für $\frac{z}{m^2}$ bei den Acetessigestern ermittelten Werte mit denjenigen anderer Reihen, so zeigt es sich, dass dieselben erheblich grösser sind als bei den Fettsäureestern und Ketonen, dass sie dagegen denjenigen Estern näher stehen, welche ein Radikal mit ringförmiger Bindung der Kohlenstoffatome enthalten. Da das zwei Acetylgruppen enthaltende Essigsäureanhydrid für $\frac{z}{m^2}$ einen Wert ergab,

[1]) Lieb. Ann. **244**, 190.
[2]) Göttinger Anzeiger **3**, 287. 1863.
[3]) Lieb. Ann. **246**, 306.
[4]) Lieb. Ann. **138**, 215.

welcher grösser ist als derjenige der Ketone und Fettsäureester, dagegen näher liegt dem für die niederen Glieder der Acetessigester ermittelten Werte, so sprechen diese Versuche nicht gegen die Ketonformel.

Um durch eigene Versuche Einblick zu gewinnen über den Einfluss der Temperatur auf die Zähigkeit einer Substanz, habe ich für einige Verbindungen auch bei Temperaturen von 10 bis 50° mit Intervallen von 10° die Zähigkeit bestimmt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Das spez. Gewicht des Isobutylalkohols wurde für jede Temperatur besonders bestimmt. Dagegen wurde bei den übrigen Substanzen das spez. Gewicht nur für 20° bestimmt und für die übrigen Temperaturen nach den vorhandenen Formeln für die Ausdehnung berechnet.

Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol sind durch achttägiges Stehen mit überschüssigem Baryumoxyd bei gewöhnlicher Temperatur, Isopropyl- und Isobutylalkohol durch sechsstündiges Erhitzen mit Baryumoxyd bei 100° im geschlossenen Gefäss entwässert worden.

Rellstab fand, dass die Abnahme der Zähigkeit mit steigender Temperatur bei gleichen Intervallen um so bedeutender sei, je grösser die Zähigkeit überhaupt ist. Dem gegenüber bemerken Přibram und Handl, dass dieses zwar im allgemeinen, jedoch nicht immer, der Fall sei. Sie wiesen aus den Versuchen von Rellstab in einigen Fällen nach, dass bei zwei Substanzen, welche mit annähernder Geschwindigkeit fliessen, bei verschiedenen Temperaturen nicht immer derselben Substanz die grössere Geschwindigkeit zukomme.

Diese Forscher bemerken dazu, es sei nicht gleichgültig, bei welcher Temperatur man die Zähigkeit zweier oder mehrerer Substanzen vergleiche. Unter den wenigen Belegen, welche für diese Annahme angeführt wurden, finden sich zwei Körperpaare, welche auch in Tabelle 8 enthalten sind, Ameisensäure und Buttersäure einerseits und Propyl- und Isopropylalkohol andererseits.

Für das erste Paar wurde angegeben, dass die Ameisensäure unterhalb 48° langsamer als die Buttersäure, bei höherer Temperatur dagegen schneller als diese fliesse. Wenn dieses durch meine Versuche auch nicht direkt bestätigt wurde, so macht doch eine Zusammenstellung der Differenzen in der Zähigkeit für gleiche Temperaturintervalle wahrscheinlich, dass bei höherer Temperatur die Zähigkeit der Buttersäure grösser ist als diejenige der Ameisensäure.

Ameisensäure		Buttersäure	
z	Δ		Δ
$10^0 = 0{\cdot}2306$	467	0·1958	329
$20^0 = 0{\cdot}1839$	346	0·1629	264
$30^0 = 0{\cdot}1493$	245	0·1365	182
$40^0 = 0{\cdot}1248$	203	0·1183	158
$50^0 = 0{\cdot}1045$		0·1025	

Meine Versuche bestätigen, dass die Zähigkeit des Isopropylalkohols bei Temperaturen unterhalb 40° grösser, bei höheren Temperaturen kleiner ist, als diejenige des Propylalkohols.

Eine deutlichere Vorstellung über diese Verhältnisse giebt die folgende Zusammenstellung der Werte $\frac{z}{m^2}$ aus Tabelle 10.

Ameisens.		Butters.		Methyl-alkohol		Äthyl-alkohol		Propyl-alkohol		Isopropyl-alkohol		Isobutyl-alkohol	
	Δ		Δ		Δ		Δ		Δ		Δ		Δ
$10^0 =$ 109	22	25·3	4·2	71·2	10·4	71·0	13·1	81·5	18·4	94·0	25·1	106·0	31·9
$20^0 =$ 87	16	21·1	3·5	60·8	8·1	57·9	9·7	63·1	13·3	68·9	17·6	75·1	20·2
$30^0 =$ 71	12	17·6	2·3	52·7	6·5	48·2	8·1	49·8	10·5	51·3	12·3	54·9	14·2
$40^0 =$ 59	10	15·3	2·1	46·2	5·8	40·1	5·9	39·3	7·4	39·0	8·9	40·7	9·6
$50^0 =$ 49		13·2		40·4		34·2		31·9		30·1		31·1	

Die Differenzen nehmen in jeder der Reihen um eine immer kleiner werdende zweite Differenz ab. Jedoch haben die Differenzen bei verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Grössen und, da die Differenzen für gleiche Temperaturintervalle um so grösser sind, je grösser die Zähigkeit überhaupt ist, so bestätigen sie die Ansicht Rellstabs.

Bei 50° hat nicht nur der Isopropylalkohol, sondern auch der Isobutylalkohol eine im Verhältnis zum Molekulargewicht geringere Zähigkeit als der Propylalkohol. Der Wert $\frac{z}{m^2}$ ist bei niederer Temperatur kleiner, bei höherer Temperatur grösser als derjenige des Propylalkohols.

Wenn auch nach strenger Auffassung die aus den Tabellen 1—7 abgeleiteten Regeln nur gültig sind für die Temperatur von 20°, so dürften doch für andere Temperaturen, welche von dieser nicht weit abweichen, nur geringe Einschränkungen zu erwarten sein.

Berlin, Bergakademie.

Über die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen.

Von

Richard Loewenherz.

Unter den vielen Substanzen, deren Molekularrefraktion Gladstone untersucht hat, befinden sich auch eine grössere Anzahl solcher, welche Stickstoff enthalten. Auf Grund der von ihm gefundenen Zahlen[1]) stellt er für die Atomrefraktion des Stickstoffs zwei Werte auf, nämlich 5·1 und 4·1 für die Formel $\frac{M}{d}(n-1)$. Dies wäre in Übereinstimmung mit der Annahme, dass die polyvalenten Elemente eine wechselnde Atomrefraktion besitzen. Aber der Wert, den Brühl für den Stickstoff findet, ist 5·75 und unterscheidet sich also sehr wesentlich von den beiden Gladstoneschen Zahlen.

Da meines Wissens von anderen Forschern nur vereinzelte Stickstoff enthaltende Substanzen untersucht worden sind, schien es interessant, festzustellen einerseits, ob 5·1 oder 5·75 die richtigere Atomrefraktion sei, und ob überhaupt und in welchen Fällen dem Stickstoff eine andere Atomrefraktion zukomme, und andererseits, wie die durch die Grösse der Molekularrefraktion verlangten doppelten Bindungen mit den aus anderen Gründen angenommenen übereinstimmen. Für diesen Zweck scheint auch die neuere Formel $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ mit den auf drei Dezimalen berechneten Werten geeigneter zu sein als die alte.

Im Gegensatz zu den übrigen Atomrefraktionen hat Brühl die des Stickstoffs nur aus einer Verbindung, dem Triäthylamin, abgeleitet, und zwar fand er 5·75 für die alte und 3·02 für die neue Formel (in beiden Fällen $n = n_C$).

Er giebt als Konstanten dieser Verbindung an:[2])

	$d^{20}_{4\,vac.}$	n_C	n_D
Triäthylamin	0·7277	1·39804	1·40032

[1]) Die im folgenden citierten Gladstone'schen Werte sind entnommen aus der Abhandl. Chem. Soc. **45**, S. 241. 1884.

[2]) Lieb. Ann. 200, S. 185.

Die Molekularrefraktion ist nach der Formel $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ bei Anwendung von n_D anstatt n_C 33·671 und die Berechnung von $(C_2H_5)_3$ mit den Werten von Conrady ergiebt 30·771, daraus folgt $N=2{\cdot}900$ für $n=n_D$.

Die von mir im folgenden angewandten Atomrefraktionen sind also diese:

	für $\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_C$ nach Landolt[1])	für $\frac{M}{d}\cdot\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$ nach Conrady[2])
C	5·0	2·501
Doppelte Bindung	2·4	1·707
H	1·3	1·051
O'	2·8	1·521
O''	3·4	2·287
N nach Brühl	5·75	2·900

Die Bestimmung des Brechungskoeffizienten geschah mit einem Abbeschen Refraktometer neuester Konstruktion. Dasselbe giebt zwar nicht so genaue Zahlen wie ein gutes Spektrometer, doch sind die dadurch verursachten Ungenauigkeiten nicht so bedeutend wie die durch die selten ganz zu vermeidenden fremden Beimengungen organischer Substanzen bedingten, wie die Vergleichung genauer Untersuchungen derselben Verbindungen zeigt.

Das benutzte Refraktometer giebt direkt den Brechungsindex für die D-Linie und gestattet aus der Trommelablesung und der Dispersionstabelle die Berechnung von n_F-n_C. Aus diesen Zahlen wurden die Konstanten A und B der Cauchyschen Formel berechnet:

$$B=\frac{n_F-n_C}{\frac{1}{\lambda_F^2}+\frac{1}{\lambda_C^2}} \text{ und}$$

$$A=n_D-\frac{B}{\lambda_D^2}.$$

Auf diese Weise kann man n_C und n_F selbst berechnen:

$$n_C=A+\frac{B}{\lambda_C^2}$$

$$n_F=A+\frac{B}{\lambda_F^2}.$$

Der so für n_C erhaltene Wert ist genau genug um die Berechnung der Molekularrefraktion nach der Formel $\frac{M}{d}(n-1)$ zu gestatten.

[1]) Ber. d. d. chem. Gesell. **15**, 1040. [2]) Diese Zeitschr. **3**, 210.

Die Werte für die Brechungsexponenten und für die spezifischen Gewichte, welche mittels Sprengelschen Pyknometern bestimmt wurden, gelten für die Temperatur von 20°.

Die Präparate wurden teils unmittelbar vor der Untersuchung dargestellt, teils von Kahlbaum bezogen.

Da Analyse, Konstanz des spezifischen Gewichtes und des Siedepunktes nicht immer zur Feststellung der Reinheit genügen, so wurden bei jeder Verbindung die Brechungsexponenten der einzelnen Fraktionen und ihrer Teile bestimmt. Da dies mittels des Abbeschen Refraktometers schnell und mit wenig Substanz geschehen kann, so ist es in vielen Fällen ein bequemes Mittel, so die Reinheit eines Präparates zu prüfen.

Weil viele Substanzen, wie z. B. die Nitrite, beim Fraktionieren nicht ganz unzersetzt übergehen, so wurden alle oder wenigstens die letzten Destillationen bei jedem Präparat im luftverdünnten Raume vorgenommen.

Tabelle I. Amine.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
				Dispersion									
	M	$d^{20}_{4\,\text{vac.}}$	n_D	$t°$	$n_F - n_C$	n_C	n_F	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$		$\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_D$			
								Beob.	Ber. ohne N	$J^{\%}_{0}$ N	Beob.	Ber. ohne N	$J^{11,28}$ N
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	73	0·7055	1·3859	36·1	0·0078	1·3836	1·3914	24·298	21·565	2·733	39·69	34·3	5·39
Dinormalpropylamin, $C_6H_{15}N$	101	0·7406	1·4051	36·1	0·0081	1·4027	1·4108	33·432	30·771	2·661	54·93	49·5	5·43
Diisobutylamin, $C_8H_{19}N$	129	0·7449	1·4091	36·15	0·0080	1·4068	1·4148	42·822	39·977	2·845	70·45	64·7	5·75
Diisoamylamin, $C_{10}H_{23}N$	157	0·7680	1·4231	36·15	0·0082	1·4207	1·4289	52·066	49·183	2·883	86·00	79·9	6·10
Durchschnittswert für N										2·781			5·67
Anilin, C_6H_7N nach Brühl	93	1·0216	1·58629			1·57948		30·565	27·484	3·081	52·75	46·3	6·45
Orthotoluidin, C_7H_9N nach Brühl	107	0·9986	1·57276			1·56650		35·298	32·087	3·211	60·70	53·9	6·80
Dimethylanilin, $C_8H_{11}N$ nach Brühl	121	0·9575	1·55873			1·55203		40·784	36·690	4·094	69·76	61·5	8·26
Diäthylanilin nach Gladstone bei 19°	73	0·7092	1·3871			1·3824		24·239	21·565	2·674	39·36	34·3	5·06
Triäthylamin, $C_6H_{15}N$ nach Gladstone bei 19°	101	0·7317	1·4005			1·3957		33·500	30·771	2·729	54·62	49·5	5·12

Amine.

Die Tabelle I enthält die vier Amine:

1) Diäthylamin. 2) Dipropylamin. 3) Diisobutylamin. 4) Diisoamylamin.

Die durchschnittlichen Werte für Stickstoff sind 2·781 resp. 5·67 (Kolonne 10 und 13).

Sie sind ebenso wie die nach Gladstones Untersuchungen vom Diäthylamin und Triäthylamin abgeleiteten Zahlen niedriger als die Brühlschen. Für die Formel $\frac{M}{d}(n-1)$ scheint der richtige Wert zwischen 5·75 und 5·1 zu liegen.

Ausser den Aminen giebt es wenige Substanzen, welche für die Berechnung der Atomrefraktion des durch einfache Bindungen mit den übrigen Elementen verketteten Stickstoffs geeignet sind. Manche, wie das Formamid, sind nicht mit genügender Sicherheit rein zu erhalten. Die aromatischen Körper geben zu abweichende Resultate, wie die drei von Brühl untersuchten Verbindungen, welche die Tabelle I enthält, zeigen.

Bei den Nitraten ist der Unterschied der beiden in Frage kommenden Konstitutionen 1·532 für die Formel $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, also so bedeutend, dass eine geringe Abweichung des Wertes 2·900 für Stickstoff vom wahren auf die Entscheidung, welche Konstitution anzunehmen sei, ohne Einfluss ist.

Nitrate.[1])

Die Tabelle II enthält die vier Nitrate:

1) Äthylnitrat. 2) Propylnitrat. 3) Isobutylnitrat. 4) Amylnitrat.

Der durchschnittliche Wert von NO_3 für die Lorenzsche Formel (Kolonne 10) ist 9·072. Das von Gladstone untersuchte Äthylnitrat ergiebt 8·906.

Zwei Konstitutionen sind für die Salpetersäure aufgestellt worden:

I. $R-O-N\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ II. $R-O-N\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$

Ist der Stickstoff in der Salpetersäure dreiwertig, so sind nur einfache Bindungen vorhanden, und er muss dann denselben Wert wie bei den Aminen haben. Der Wert der Gruppe NO_3 wäre dann 7·463 ($N=2·900$). Der grosse Unterschied zwischen dieser Zahl und der beobachteten kann nicht durch die Versuchsfehler verursacht sein; es

[1]) Ber. d. D. Chem. Gesellsch. 23, 12, 2180.

muss daher der Salpetersäure die zweite Konstitution entsprechen. Kommen in diesem Falle dem Stickstoff und dem Sauerstoff die gewöhnlichen Werte zu, so ist $NO_3 = 8{\cdot}995$. Aus der Übereinstimmung dieser Zahl mit dem gefundenen Wert lässt sich schliessen, dass sowohl der doppelt an Stickstoff gebundene Sauerstoff hier denselben Wert hat wie der doppelt an Kohlenstoff gebundene, als auch, dass der Stickstoff in diesem Falle dieselbe Atomrefraktion besitzt wie bei den Aminen.

Die alte Formel giebt dasselbe Resultat. Die gefundene Zahl ist 15·15. Der ersten Konstitution entspricht der Wert 14·15 und der zweiten 15·35.

Man sieht, dass auch bei den Nitraten dem Stickstoff für die Formel $\frac{M}{d}(n-1)$ ein niedrigerer Wert zukommt als Brühl gefunden hat und zwischen 5·75 und 5·1 zu liegen scheint. Wegen dieser Unbestimmtheit kann diese Formel bei den Nitriten und Nitroverbindungen nicht angewendet werden, da dort die Differenz der beiden besonders in Frage kommenden Konstitutionen 0·6 beträgt. Es wird daher für die Entscheidung, wo doppelte Bindungen bei diesen beiden Gruppen vorhanden sind, nur die Formel $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ gebraucht werden. Mit Zugrundelegung der so erhaltenen Resul-

Tabelle II. Nitrate.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
				Dispersion				$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$			$\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_C$		
	M	$d^{20}_{\text{Vac.}}$	n_D	ε^0	n_F-n_C	n_C	n_F	Beob.	Ber. ohne NO_3	$\Delta^{\%}_0$ NO_3	Beob.	Ber. ohne NO_3	Δ^{11}_{12} NO_3
Äthylnitrat, $C_2H_5NO_3$	91	1·1086	1·3859	36·05	0·0080	1·3836	1·3916	19·277	10·257	9·020	31·49	16·5	14·99
Normalpropylnitrat, $C_3H_7NO_3$	105	1·0580	1·3972	36·05	0·0081	1·3948	1·4029	23·909	14·860	9·049	39·18	24·1	15·08
Isobutylnitrat, $C_4H_9NO_3$	119	1·0152	1·4028	36·1	0·0080	1·4005	1·4085	28·592	19·463	9·129	46·95	31·7	15·25
Amylnitrat, $C_5H_{11}NO_3$	133	0·9988	1·4123	36·1	0·0082	1·4099	1·4181	33·154	24·066	9·088	54·58	39·3	15·28
Durchschnittswert für NO_3										9·072			15·15
Äthylnitrat nach Gladstone bei 25°	91	1·1067	1·3826			1·3780		19·163	10·257	8·906	31·07	16·5	14·57
Salpetersäure bei 18·75° nach van der Willigen	50·48%	1·35946	1·40181			1·39993		9·61	1·05	8·56	16·11	1·3	14·81

tate folgt dann am Schluss eine Berechnung der Atomrefraktion des Stickstoffs für die Formel $\frac{M}{d}(n-1)$.

Nitroverbindungen.

Die Tabelle III enthält das Nitromethan und das Nitroäthan. Der gefundene Wert für NO_2 ist 6·761 (Kolonne 10). Ausser den von Gladstone bei der Untersuchung von Nitroäthan gefundenen Zahlen befinden sich noch die Werte des Nitrobenzols von Brühl und von Gladstone in dieser Tabelle. Wegen der Abweichungen der aromatischen Verbindungen ist der von den Nitroäthanen abgeleitete Wert für NO_2 wahrscheinlich der richtigere.

Es sind drei Konstitutionen für die Nitroverbindungen möglich:

I. $R-N\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ II. $R-N\begin{matrix}O\\\|\\O\end{matrix}$ III. $R-O-N=O$.

Der ersten entspricht der Wert 5·942. Er weicht von dem gefundenen zu sehr ab. Die zweite ist die, welche zu erwarten war. Aber die Differenz zwischen ihrem Werte 7·474 und dem gefundenen ist 0·713. Es bliebe also nur die dritte Konstitution übrig. Derselben entspricht die Zahl 6·708. Sie stimmt mit der gefundenen überein. Diese Konstitution ist für die Nitrite anzunehmen. Aber die Molekularrefraktion derselben führt gerade zu dem entgegengesetzten Resultat.

Nitrite.

Die Tabelle IV enthält Propylnitrit, Butylnitrit und Amylnitrit und die von Gladstone bei der Untersuchung des Amylnitrits gefundenen Zahlen.

Es sind drei Konstitutionen für die Nitrite möglich:

I. $R-N\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ II. $R-O-N=O$. III. $R-N\begin{matrix}O\\\|\\O\end{matrix}$.

Der ersten entspricht der Wert 5·942. Derselbe weicht von dem gefundenen 7·410 (Kolonne 10) zu sehr ab. Die zweite Konstitution ist für die Nitrite anzunehmen, ergab sich aber aus der Molekularrefraktion für die Nitroverbindungen.

Die Differenz zwischen dem ihr zukommenden Werte 6·708 und dem gefundenen beträgt 0·702. Dagegen stimmt die für die dritte Konstitution berechnete Zahl 7·474 mit der beobachteten überein. Dass fremde Beimischungen bei diesen gerade schwer ganz rein dar-

Tabelle III. Nitroverbindungen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	M	$d^{20}_{4\text{vac.}}$	n_D	Dispersion s^0	Dispersion $n_F - n_C$	n_C	n_F	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$ Beob.	Ber. ohne NO_2	$\Delta^{0}/_{0}$ NO_2	$\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_C$ Beob.	Ber. ohne NO_2	$\Delta^{11}/_{12}$ NO_2
Nitromethan, CH_3NO_2	61	1·1377	1·3817	35·7	0·0088	1·3791	1·3879	12·469	5·654	6·815	20·33	8·9	11·43
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	75	1·0528	1·3920	35·9	0·0084	1·3895	1·3979	16·964	10·257	6·707	27·75	16·5	11·25
Durchschnittswert für NO_2										6·761			11·34
Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$ nach Brühl	123	1·2039	1·55291			1·54593		32·691	25·382	7·309	55·78	43·7	12·08
Nitrobenzol nach Gladstone bei 7·5°	123	1·2121	1·5580			1·5441		32·716	25·382	7·334	55·21	43·7	11·51
Nitroäthan nach Gladstone bei 18°	61	1·0550	1·3934			1·3889		16·982	10·257	6·725	27·64	16·5	11·14

Tabelle IV. Nitrite.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	M	$d^{20}_{4\text{vac.}}$	n_D	Dispersion s^0	Dispersion $n_F - n_C$	n_C	n_F	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$ Beob.	Ber. ohne NO_2	$\Delta^{0}/_{0}$ NO_2	$\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_C$ Beob.	Ber. ohne NO_2	$\Delta^{11}/_{12}$ NO_2
Normalpropylnitrit, $C_3H_7NO_2$	89	0·8864	1·3613	36·0	0·0079	1·3590	1·3669	22·231	14·860	7·371	36·05	24·1	11·95
Isobutylnitrit, $C_4H_9NO_2$	103	0·8711	1·3723	36·0	0·0079	1·3700	1·3779	26·893	19·463	7·430	43·75	31·7	12·05
Isoamylnitrit, $C_5H_{11}NO_2$	117	0·8744	1·3869	36·0	0·0081	1·3845	1·3926	31·495	24·066	7·429	51·45	39·3	12·15
Durchschnittswert für NO_2										7·410			12·05
Amylnitrit nach Gladstone bei 21°	117	0·8734	1·4013			1·3967		32·569	24·066	8·503	53·14	39·3	13·84

zustellenden Substanzen oder der angenommene Wert der Atomrefraktion des Stickstoffs dieses Ergebnis veranlasst haben sollten, ist sehr unwahrscheinlich. Vorausgesetzt, dass die für die Berechnung gebrauchten Atomrefraktionen der übrigen Elemente für solche geringen Unterschiede wie 0·766 genau genug sind, führt also die Molekularrefraktion bei den Nitroverbindungen und den Nitriten zu den Konstitutionen, die den aus anderen berechtigten Gründen aufgestellten entgegengesetzt sind.

Nitrosoverbindungen.

Die Tabelle V enthält:

Dimethylnitrosamin und Diäthylnitrosamin.

Die Konstitution dieser Verbindungen ist:

$$\left.\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\right\rangle N-N=O.$$

Haben Stickstoff und Sauerstoff hier die gewöhnlichen Atomrefraktionen, so ist der Wert dieser Gruppe 8·087. Diese Zahl stimmt mit der gefundenen 7·898 (Kolonne 10) überein.

Aus den hier mitgeteilten Resultaten lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen:

1. Dem doppelt an Stickstoff gebundenen Sauerstoff kommt derselbe Wert zu wie dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen.

2. Der an Sauerstoff einfach oder doppelt gebundene dreiwertige oder fünfwertige Stickstoff besitzt dieselbe Atomrefraktion wie bei den Aminen.

Gladstone hat bei den Aminen, Nitraten, Nitriten und Nitroverbindungen $N=5{\cdot}1$ gerechnet. Die andere Atomrefraktion 4·1 für die Formel $\frac{M}{d}(n-1)$ gebraucht er bei den Nitrilen.

Dieser Wert stimmt auch mit seinen Beobachtungen überein, wie aus der Tabelle VI, Kolonne 11 ersichtlich ist. Ich habe dort die Zahlen hinzugefügt, welche sich aus seinen Beobachtungen für die Formel $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ergeben. Die Kolonne 8 enthält den Wert für $C{\equiv}N$ bei Anwendung der Conradyschen Zahlen und $n=n_D$. Würden trotz der angenommenen dreifachen Bindung Stickstoff und Kohlenstoff die gewöhnlichen Werte 2·900 und 2·501 haben, so würde die Gruppe $C{\equiv}N$ gleich 5·401 sein. Diese Zahl stimmt mit der beobachteten 5·477 so gut überein, dass man entgegen Gladstones Meinung und trotz der dreifachen Bindung die gewöhnlichen Werte in diesem Falle

Durchschnittswert der 15 Verbindungen für N					2·870					5·43				
Durchschnittswert der 5 Gruppen für N					2·870					5·38				

Tabelle V. Nitrosoverbindungen.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	M	$d^{20}_{4\,vac.}$	n_D	Dispersion		n_C	n_F	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$			$\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_C$		
				δ^0	n_F-n_C			Beob.	Ber. ohne N_2O	$\Delta^{8}/_{9}$ N_2O	Beob.	Ber. ohne N_2O	$\Delta^{11}/_{12}$ N_2O
Dimethylnitrosamin, $(CH_3)_2NNO$	74	1·0033	1·4364	34·1	0·0136	1·4324	1·4460	19·300	11·308	7·992	31·89	17·8	14·09
Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2NNO$	102	0·9444	1·4374	34·9	0·0115	1·4340	1·4455	28·318	20·514	7·804	46·87	33·0	13·87
Durchschnittswert für N_2O										7·898			13·98

Tabelle VI. Nitrile (nach Gladstone).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	M	Temp.	d	n_D	n_C	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$			$\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_C$		
						Beob.	Ber. ohne $C\equiv N$	$\Delta^{6}/_{7}$ $C\equiv N$	Beob.	Ber. ohne N	$\Delta^{9}/_{10}$ N
Propionitril, C_3H_5N	55	19°	0·7862	1·3681	1·3645	15·750	10·257	5·493	25·50	21·5	4·00
Valeronitril, C_5H_9N	83	18°	0·8010	1·3917	1·3872	24·659	19·463	5·196	40·11	36·7	3·41
Capronitril, $C_6H_{11}N$	97	18°	0·8040	1·4087	1·4044	29·807	24·066	5·741	48·79	44·3	4·49
						Durchschnittswert für $C\equiv N$		5·477	Durchschnittswert für N		3·97

Tabelle VII.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	$\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $n=n_D$					$\frac{M}{d}(n-1)$, $n=n_C$				
	Beob.	Ber. ohne N	$\Delta^{1}/_{2}$ N	Ber. $N=2.870$	$\Delta^{4}/_{1}$	Beob.	Ber. ohne N	$\Delta^{6}/_{7}$ N	Ber. $N=5.38$	$\Delta^{9}/_{6}$
Diäthylamin, $C_4H_{11}N$	24·298	21·565	2·733	24·435	— 0·137	39·69	34·3	5·39	39·68	+ 0·01
Dinormalpropylamin, $C_6H_{15}N$	33·432	30·771	2·661	33·641	— 0·209	54·93	49·5	5·43	54·88	+ 0·05
Diisobutylamin, $C_8H_{19}N$	42·822	39·977	2·845	42·847	— 0·025	70·45	64·7	5·75	70·08	+ 0·37
Diisoamylamin, $C_{10}H_{23}N$	52·066	49·183	2·883	52·053	+ 0·013	86·00	79·9	6·10	85·28	+ 0·72
Durchschnittswert der Amine für N			2·781					5·67		
Äthylnitrat, $C_2H_5NO_3$	19·277	16·352	2·925	19·222	+ 0·055	31·49	26·1	5·39	31·48	+ 0·01
Normalpropylnitrat, $C_3H_7NO_3$	23·909	20·955	2·954	23·825	+ 0·084	39·18	33·7	5·48	39·08	+ 0·10
Isobutylnitrat, $C_4H_9NO_3$	28·592	25·558	3·034	28·428	+ 0·164	46·95	41·3	5·65	46·68	+ 0·27
Amylnitrat, $C_5H_{11}NO_3$	33·154	30·161	2·993	33·031	+ 0·123	54·58	48·9	5·68	54·28	+ 0·30
Durchschnittswert der Nitrate für N			2·977					5·55		
Nitromethan, CH_3NO_2	12·469	9·462	3·007	12·332	+ 0·137	20·33	15·1	5·23	20·48	— 0·15
Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$	16·964	14·065	2·899	16·935	+ 0·029	27·75	22·7	5·05	28·08	— 0·33
Durchschnittswert der Nitroverbindungen für N			2·953					5·14		
Normalpropylnitrit, $C_3H_7NO_2$	22·231	19·434	2·797	22·304	— 0·073	36·05	30·9	5·15	36·28	— 0·23
Isobutylnitrit, $C_4H_9NO_2$	26·893	24·037	2·856	26·907	— 0·014	43·75	38·5	5·25	43·88	— 0·13
Isoamylnitrit, $C_5H_{11}NO_2$	31·495	28·640	2·855	31·510	— 0·015	51·45	46·1	5·35	51·48	— 0·03
Durchschnittswert der Nitrite für N			2·836					5·25		
Dimethylnitrosamin, $(CH_3)_2N_2O$	19·300	13·595	2·853	19·335	— 0·035	31·89	21·2	5·35	31·96	— 0·07
Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2N_2O$	28·318	22·801	2·759	28·541	— 0·223	46·87	36·4	5·24	47·16	— 0·29
Durchschnittswert der Nitrosoverbindungen für N			2·806					5·30		
Durchschnittswert der 15 Verbindungen für N			2·870					5·43		
Durchschnittswert der 5 Gruppen für N			2·870					5·38		

für die richtigen halten muss. Interessant ist zugleich, wie hier die beiden Formeln zu ganz abweichenden Resultaten führen.

Zum Schluss führe ich eine aus den mitgeteilten Resultaten angestellte Berechnung der Atomrefraktion des Stickstoffs an.

Berechnung der Atomrefraktion des Stickstoffs.

Aus den Beobachtungen lassen sich je zwei Werte für den Stickstoff berechnen. Der eine ist das Mittel der Werte, welche die einzelnen Verbindungen ergeben. Da aber die fremden Beimischungen in jeder Klasse einseitig zu sein scheinen und die Abweichungen innerhalb derselben Gruppe gering sind, so glaube ich, dass man eine richtigere Atomrefraktion findet, indem man das Mittel der Durchschnittswerte der einzelnen Klassen nimmt. Für die Formel $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ ergeben beide Rechnungsweisen denselben Wert, nämlich 2·870 anstatt 2·900 nach Brühls Untersuchung. Für die Formel $\frac{M}{d}(n-1)$ ist die Atomrefraktion 5·38 resp. 5·43.

Die Kolonnen 5 und 10 der Tabelle VII enthalten die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung bei Annahme von $N=2{\cdot}780$ resp. $N=5{\cdot}38$.

Die grösste Abweichung bei der Lorenzschen Formel ist 0·209, bei der alten Formel ist sie nur bei dem hochmolekularen Diamylamin grösser als 0·37. Die Nitroverbindungen und Nitrite geben auch keine besonders grossen Differenzen.

Die Refraktion des Stickstoffs als Gas, wo eine dreifache oder fünffache Bindung stattfinden müsste, giebt nach beiden Formeln einen bedeutend zu niedrigen Wert. Da den bisherigen Erfahrungen gemäss mehrfache Bindungen die Atomrefraktion erhöhen, kann dem so gebundenen Stickstoff nicht ein niedrigerer Wert als dem durch einfache Bindungen mit anderen Atomen verketteten entsprechen.[1])

[1]) Auch bei anderen Elementen stimmt die aus den Verbindungen abgeleitete Atomrefraktion nicht mit der aus dem freien Elemente abgeleiteten überein. Man findet häufig angegeben, dass aus dem Brechungsvermögen des Diamanten sich fast dieselbe Atomrefraktion des Kohlenstoffs ergiebt, wie aus den organischen Verbindungen. Wenn das Molekül des Diamanten aus zwei Atomen besteht, so müsste eine vierfache Bindung stattfinden und dann müsste der gefundene Wert grösser sein als 5·0. Man müsste also annehmen entweder, dass beim Diamanten die gefundene Atomrefraktion auch nicht mit der aus den Verbindungen für den Kohlenstoff abgeleiteten übereinstimmt, oder dass das Molekül des Diamanten mehr als vier Atome z. B. sechs enthält, in welchem Falle keine doppelten Bindungen stattzufinden brauchen.

Genauere Werte für die Atomrefraktion des Stickstoffs werden sich nach der Untersuchung einer grösseren Anzahl von Verbindungen ergeben.

Ich gedenke ein anderes Mal über Verbindungen, die Stickstoff mehrfach an Kohlenstoff oder mehrfach an Stickstoff gebunden enthalten und über anorganische Nitrite zu berichten.

Berlin, im November 1890.

Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse.

Von

Eduard Riecke.

I. Diffusion.

Es sei eine verdünnte Lösung eines Nichtelektrolyten gegeben, deren Konzentration in allen ebenen Schichten, welche gegen eine gegebene Axe senkrecht stehen, konstant, in der Richtung jener Axe aber veränderlich sei. Wir machen diese Axe zu der z-Axe eines rechtwinkligen Koordinatensystems, und nehmen an, dass die positive Richtung derselben vertikal nach oben hin sich erstrecke. An der Stelle x, y, z nehmen wir ein Flächenelement $d\omega$ senkrecht zu der z-Axe und berechnen nun die Anzahl der Molekeln des gelösten Körpers, welche in einer Sekunde von oben nach unten durch dieses Flächenelement hindurchgehen.

An Stelle des rechtwinkligen Koordinatensystemes benutzen wir ein Polarkoordinatensystem, dessen Axe vertikal nach oben durch das Element $d\omega$ hindurchgeht, den Winkel des Radius Vektors gegen diese Axe bezeichnen wir durch ϑ, den Winkel, welchen die durch Radius Vektor und Axe gehende Ebene mit der $x\,z$-Ebene einschliesst, durch φ.

An der Stelle x', y', z' grenzen wir ein Raumelement ab, dessen Volumen durch $r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr$ gegeben sein wird. Ist N' die Anzahl der Molekeln, welche in der im Abstande z' von der $x\,y$-Ebene liegenden Schichte in der Volumeinheit enthalten sind, so ist die Zahl der in jenem Volumelement befindlichen Molekeln gleich $N' r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr$. In dem Falle einer verdünnten Lösung werden die Zusammenstösse, welche zwischen den Molekeln des gelösten Körpers erfolgen, an Zahl verschwinden gegenüber der Zahl der Zusammenstösse mit den Molekeln des Lösungsmittels. Es wird somit auch die mittlere Zeit τ zwischen zwei Zusammenstössen gleich sein der mittleren Zeit zwischen zwei Anstössen der gelösten Molekeln an die Molekeln des Lösungsmittels d. h. τ wird als eine von der Konzentration unabhängige Konstante zu betrachten sein. Im Mittel beginnt somit jede Molekel des gelösten Körpers in einer Sekunde $\frac{1}{\tau}$ neue Wege und es ergiebt sich

somit, dass die Zahl der Molekeln, welche in einer Sekunde aus unserem Volumelement herausfahren, gleich ist $\frac{N'}{\tau} r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr$.

Von diesen Molekeln bewegt sich nur ein sehr kleiner Teil gegen das Element $d\omega$ hin; wir erhalten denselben, wenn wir die Gesamtzahl multiplizieren mit der Öffnung des von x', y', z' nach $d\omega$ hingehenden Kegels und dividieren durch 4π. Die Anzahl der gegen $d\omega$ hingehenden Molekeln ist somit:

$$\frac{d\omega}{4\pi\tau} N' \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr.$$

Von dieser Zahl gehen aber nur diejenigen Molekeln durch $d\omega$ hindurch, deren Wege eine Länge $> r$ erreichen. Somit ist die Zahl der Molekeln, welche in 1 Sekunde von dem Volumelement $r^2 \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr$ durch das Element $d\omega$ hindurchgeschickt werden, schliesslich gegeben durch

$$\frac{d\omega}{4\pi\tau} N' e^{-\frac{r}{l}} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, dr$$

und die Gesamtzahl der Molekeln, welche in 1 Sekunde von oben nach unten durch die Flächeneinheit hindurchgehen:

$$Q^0 = \frac{1}{4\pi\tau} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} N' e^{-\frac{r}{l}} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta\, dr$$

oder

$$Q^0 = \frac{1}{2\tau} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} N' e^{-\frac{r}{l}} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta\, dr.$$

In den vorhergehenden Formeln bezeichnet l die mittlere Weglänge der gelösten Molekeln; ebenso wie τ wird auch diese von der Konzentration unabhängig sein. Dagegen ist die Konzentration selbst, d. h. die Zahl N' der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln abhängig von z'; bezeichnen wir durch N den an der Stelle x, y, z geltenden Wert, so ist:

$$N' = N + \frac{\partial N}{\partial z}(z' - z) + \frac{1}{1\cdot 2}\frac{\partial^2 N}{\partial z^2}(z' - z)^2 + \dots$$

oder

$$N' = N + \frac{\partial N}{\partial z} r\cos\vartheta + \frac{1}{1\cdot 2}\frac{\partial^2 N}{\partial z^2} r^2 \cos^2\vartheta + \dots$$

Mit Hilfe dieser Entwicklung ergiebt sich:

$$Q^0 = \frac{1}{2\tau} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\infty} \left\{ N + \frac{\partial N}{\partial z} r \cos\vartheta + \frac{1}{1\cdot 2} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} r^2 \cos^2\vartheta + \ldots \right\} e^{-\frac{r}{l}} \cos\vartheta \sin\vartheta \, d\vartheta \, dr$$

oder, wenn wir an Stelle von $\frac{l}{\tau}$ die molekulare Geschwindigkeit u setzen:

$$Q^0 = \frac{1}{2\cdot 2} Nu + \frac{1}{2\cdot 3} \frac{\partial N}{\partial z} l u + \frac{1}{2\cdot 4} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} l^2 u + \ldots$$

Ebenso ergiebt sich für die Zahl der von unten nach oben durch die Flächeneinheit in einer Sekunde tretenden Molekeln

$$Q^u = \frac{1}{2\cdot 2} Nu - \frac{1}{2\cdot 3} \frac{\partial N}{\partial z} lu + \frac{1}{2\cdot 4} \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} l^2 u - \ldots$$

Hiernach ergiebt sich für den Überschuss der von oben nach unten sich bewegenden Molekeln, d. h. für die Stärke des Diffusionsstromes der Wert:

$$S = \frac{lu}{3} \cdot \frac{\partial N}{\partial z}.$$

Verstehen wir unter N die Anzahl der Grammmolekeln, welche in der Volumeinheit des Lösungsmittels enthalten sind, so bezeichnet S die Anzahl der Grammmolekeln, welche in einer Sekunde im Sinne der abnehmenden Konzentration durch die Einheit des Querschnittes wandern. Im Laufe eines Tages wird somit die Zahl derselben gleich

$$8.64 \times 10^4 \times S = \frac{8\cdot 64 \times 10^4}{3} \cdot l u \frac{\partial N}{\partial z}$$

sein. Der Diffusionskoëffizient ist somit:

$$k = \frac{8\cdot 64 \times 10^4}{3} l u.$$

Er ist proportional der mittleren Weglänge und der molekularen Geschwindigkeit. Bezeichnen wir durch ω_0 die molekulare Geschwindigkeit des Wasserstoffs bei der Temperatur 0°, durch μ das Molekulargewicht der diffundierenden Substanz, durch t die Temperatur, so ist:

$$u = \omega_0 \sqrt{1 + 0{\cdot}00367\, t} \sqrt{\frac{2}{\mu}}.$$

Da $$\omega_0 = 18{\cdot}44 \times 10^4 \text{ cm}$$

so ergiebt sich

$$l = 0{\cdot}01332 \times 10^{-8} \times \sqrt{1 + 0{\cdot}00367\, t} \times k \sqrt{\mu}.$$

Hiernach sind die folgenden Werte berechnet, welche für eine verdünnte Lösung der betreffenden Stoffe in Wasser gelten:

	k Diffussionskonst.	μ Molekulargew.	l (cm) Weglänge
Harnstoff	0·81	60	$0{\cdot}086 \times 10^{-8}$
Chloralhydrat	0·55	165	$0{\cdot}094 \times 10^{-8}$
Mannit	0·38	182	$0{\cdot}068 \times 10^{-8}$
Rohrzucker	0·31	342	$0{\cdot}077 \times 10^{-8}$

II. Elektrolyse.

Wir denken uns den Elektrolyten eingeschlossen in einer cylindrischen Röhre; bezeichnen wir das elektrostatische Potential durch P, so ist die elektromotorische Kraft Z in elektrostatischem Masse

$$Z = -\frac{\delta P}{\delta z},$$

wobei die z-Axe des rechtwinkligen Koordinatensystems in die Richtung der Cylinderaxe gelegt ist.

Wir betrachten zuerst die Bewegung der positiven Jonen; ihr Molekulargewicht sei μ, die mit jeder Molekel verbundene Menge von positiver Elektrizität sei ε. Bezeichnen wir wie zuvor die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Anstössen einer Molekel des Jons an eine Molekel des Lösungsmittels durch τ, so ist die Zahl der in einer Sekunde aus dem Volumelement $dx\,dy\,dz$ ausfahrenden Molekeln gleich $\frac{N}{\tau}\,dx\,dy\,dz$, wo N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit. Diese Molekeln werden sehr verschiedene Wege zurücklegen, so aber, dass die Zahl der Molekeln, welche über eine bestimmte Distanz r hinausgelangen, um so kleiner wird, je grösser jene Distanz ist.

Legen wir um das betrachtete Volumelement $dx\,dy\,dz$ zwei Kugeln mit den Radien r und $r + dr$, so ist die Zahl der Molekeln, welche in die zwischen denselben eingeschlossene Kugelschale gelangen, welche also einen Weg von der Länge r zurücklegen, gleich

$$\frac{N}{\tau l}\,e^{-\frac{r}{l}}\,dr\,dx\,dy\,dz.$$

Bezeichnen wir durch ζ die relative z Koordinate irgend einer dieser Molekeln mit Bezug auf den Mittelpunkt des Elementes $dx\,dy\,dz$, so ist die Bewegungsgleichung für die Richtung der z-Axe

$$\mu\frac{d^2\zeta}{dt^2} = \varepsilon Z.$$

Woraus

$$\mu\zeta = \frac{1}{2}\varepsilon Z t^2.$$

Bezeichnen wir durch u die molekulare Geschwindigkeit der Molekeln, so ist die Zeit t, in welcher sie den Weg r durchlaufen, gleich $\frac{r}{u}$; jede von den Molekeln, welche von dem Element $dx\,dy\,dz$ ausfahrend einen Weg von der Länge r zurücklegt, erfährt somit eine Ablenkung im Sinne der elektromotorischen Kraft von der Grösse

$$\zeta = \frac{\varepsilon}{2\mu} \cdot \frac{r^2}{u^2} \cdot Z.$$

Die Zahl der Molekeln, welche diese Ablenkung erleiden, ist nach dem Vorhergehenden gleich

$$\frac{N}{\tau l} e^{-\frac{r}{l}} dr\, dx\, dy\, dz,$$

während die Gesamtzahl der von dem Element $dx\,dy\,dz$ in 1 Sekunde ausfahrenden Molekeln gleich

$$\frac{N}{\tau} dx\, dy\, dz$$

ist. Somit ergiebt sich für die mittlere Verschiebung, welche die Gesamtheit der in 1 Sekunde ausfahrenden Molekeln erleidet,

$$\bar{\zeta} = \frac{\varepsilon}{2\mu} \frac{Z}{u^2 l} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{l}} dr = \frac{\varepsilon l^2}{\mu u^2} \cdot Z.$$

Dieser Mittelwert der Ablenkung ist natürlich im ganzen Inneren unseres Elektrolyten derselbe. Um nun mit Hilfe der mittleren Verschiebung $\bar{\zeta}$ die der Bewegung der positiven Jonen entsprechende Stromstärke zu finden, wird es gestattet sein, an Stelle des wirklich statt findenden Vorganges einen etwas einfacheren zu substituieren. In Wirklichkeit verbreiten sich die aus dem Element $dx\,dy\,dz$ in 1 Sekunde ausfahrenden Molekeln mit nach aussen rasch abnehmender Dichtigkeit über den ganzen das Element umgebenden Raum und erleiden dabei im Mittel die Ablenkung $\bar{\zeta}$ im Sinne der elektromotorischen Kraft. Wir halten statt dessen die Molekeln in dem Element $dx\,dy\,dz$ zusammen und erteilen ihnen die Verschiebung $\bar{\zeta}$. Wir können uns nun den ganzen Elektrolyten erfüllt denken mit beweglichen positiven Molekeln, so dass auf die Volumeinheit $\frac{N}{\tau}$ solcher Molekeln kommen; wir erteilen denselben in 1 Sekunde eine Verschiebung $\bar{\zeta}$ im Sinne der elektromotorischen Kraft und erhalten dann für die Menge der positiven Jonen, welche in einer Sekunde durch die Einheit des Querschnittes gehen, den Ausdruck:

$$Q_p = \frac{N}{\tau_p} \cdot \frac{\varepsilon l_p^2}{\mu_p u_p^2} \cdot Z,$$

wo wir nun durch den angehängten Index p hervorheben, dass die verschiedenen in Betracht kommenden Grössen einen den positiven Jonen eigentümlichen Wert besitzen. Da $\frac{l_p}{\tau_p} = u_p$, so ist einfacher

$$Q_p = N \frac{\varepsilon l_p}{\mu_p u_p} \cdot Z.$$

Ebenso wird die Zahl der Molekeln des negativen Jons, welche in einer Sekunde durch die Einheit des Querschnittes gehen,

$$Q_n = N \frac{\varepsilon l_n}{\mu_n u_n} \cdot Z.$$

Die Überführungszahl ist hiernach

$$n = \frac{Q_n}{Q_p + Q_n} = \frac{\frac{l_n}{\mu_n u_n}}{\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n}}$$

und die Stromstärke in elektrostatischem Masse gemessen, da jede Molekel die Elektrizitätsmenge ε mit sich führt,

$$s = N \varepsilon^2 \left(\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n} \right) Z.$$

Wir haben bisher unter N die Zahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln, unter μ_p, μ_n die Massen der einzelnen Molekeln, unter ε die mit einer einzelnen Molekel eines Jons verbundene Elektrizitätsmenge verstanden. Wir können statt dessen N als die Anzahl der Grammmolekeln im cm^3; μ_p, μ_n als die Grammmolekulargewichte betrachten, wir müssen dann nur unter ε diejenige Elektrizitätsmenge verstehen, welche mit einer Grammmolekel eines Jons, also etwa mit 1 g Wasserstoff verbunden ist. Für die Leitungsfähigkeit unseres Elektrolyten ergiebt sich die Gleichung

$$k = \frac{s}{Z} = N \varepsilon^2 \left(\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n} \right).$$

Bezeichnen wir durch E die in elektrostatischem Masse gemessene Potentialdifferenz reduziert auf die Längeneinheit des Leiters, so ist $Z = E$ und

$$k = \frac{s}{E} = N \varepsilon^2 \left(\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n} \right)$$

die Leitungsfähigkeit einer Säule von 1 cm² Querschnitt und 1 cm Länge in elektrostatischem Masse. Bezeichnen wir durch A die Lichtgeschwindigkeit, so wird die Leitfähigkeit in elektromagnetischem Masse

$$K = \frac{\varepsilon^2}{A^2} N \left(\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n} \right)$$

Wir wollen im folgenden durch A diejenige Menge von Wasserstoff bezeichnen, welche ein Strom von der Stärke eins nach elektromagnetischem Masse in 1 Sekunde abscheidet. Die Anzahl der elektrostatischen Einheiten, welche dieser Strom gleichzeitig durch den Querschnitt des Elektrolyten führt, ist gegeben durch A. Nun geht mit der positiven Elektrizität eine gewisse Anzahl positiver Jonen in dem einen, mit der negativen eine gewisse Anzahl negativer Jonen in dem entgegengesetzten Sinne durch den Querschnitt des Elektrolyten. Die Zahl der positiven Jonen, welche hierdurch an der negativen Elektrode frei werden, ist gerade so gross wie die Gesamtzahl der Jonen, welche in einer Sekunde durch den Querschnitt des Elektrolyten hindurchgehen; da nun jede einzelne Molekel eines Jon mit derselben Menge positiver oder negativer Elektrizität geladen ist, so werden die an der negativen Elektrode abgeschiedenen positiven Jonen im ganzen die Elektrizitätsmenge A enthalten. Es kommt somit auf die Wasserstoffmenge A die Elektrizitätsmenge A, auf 1 g Wasserstoff die Elektrizitätsmenge

$$\varepsilon = \frac{A}{\mathrm{A}}.$$

Substituieren wir diesen Wert in der vorhergehenden Gleichung, so ergiebt sich für die Leitfähigkeit einer Säule unseres Elektrolyten von 1 cm² Querschnitt und 1 cm Länge in elektromagnetischem Masse der Wert:

$$K = \frac{N}{\mathrm{A}^2} \left(\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n} \right)$$

Nun ist $\frac{N}{\mathrm{A}}$ die Anzahl der elektro-chemischen Äquivalente, welche sich in 1 cm³ der Lösung befinden; die auf elektro-chemische Äquivalente bezogene molekulare Leitfähigkeit ist somit

$$L = \frac{K\mathrm{A}}{N} = \frac{1}{\mathrm{A}} \left(\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n} \right).$$

Bezeichnet man andererseits durch U und V die absoluten Beweglichkeiten der Jonen, so ist

$$L = U + V$$

und daher

$$U = \frac{l_p}{\mathrm{A}\mu_p u_p}, \quad V = \frac{l_n}{\mathrm{A}\mu_n u_n}.$$

Verstehen wir unter ω_0 die molekulare Geschwindigkeit einer Wasserstoffmolekel bei 0°, so ist allgemein

$$\mu u^2 = 2\omega_0^2(1 + 0{\cdot}00367\,t).$$

Mit Benützung dieser Relation ergeben sich die weiteren Formeln:

$$U = \frac{l_p u_p}{2\,\mathrm{A}\,\omega_0^2(1 + 0{\cdot}00367\,t)}, \quad V = \frac{l_n u_n}{2\,\mathrm{A}\,\omega_0^2(1 + 0{\cdot}00367\,t)}$$

und

$$U = \frac{l_p}{\sqrt{2\,\mathrm{A}\,\omega_0}\sqrt{1 + 0{\cdot}00367\,t}\sqrt{\mu_p}}, \quad V = \frac{l_n}{\sqrt{2\,\mathrm{A}\,\omega_0}\sqrt{1 + 0{\cdot}00367\,t}\sqrt{\mu_n}}.$$

Setzen wir: $\omega_0 = 18{\cdot}44 \times 10^4$ cm

$\mathrm{A} = 0{\cdot}0001047$ g

so wird: $l_p = 27{\cdot}3\sqrt{1 + 0{\cdot}00367\,t}\sqrt{\mu_p}\,U$

$l_n = 27{\cdot}3\sqrt{1 + 0{\cdot}00367\,t}\sqrt{\mu_n}\,V.$

Mit Hilfe dieser Formeln und mit Benutzung der von F. Kohlrausch berechneten Werte von U und V ergiebt sich die folgende Zusammenstellung.

Positive Jonen.

	H	*Li*	*NH*$_4$	*Na*	*K*	*Ag*
$U \times 10^{13}$	300	22·6	51	33·5	52	43
μ_p	1	7	18	23	39	107·7
$l_p \times 10^8$	0·82	0·16	0·59	0·44	0·89	1·22

Negative Jonen.

	F	*CN*	*Cl*	*C*$_2$*H*$_3$*O*$_2$	*NO*$_3$	*Br*	*ClO*$_3$	*J*
$V \times 10^{13}$	32·4	54	53	24·8	49·6	57·2	43	57·2
μ_n	19	26	35·4	59	62	79·8	83·4	126·5
$l_n \times 10^8$	0·12	0·75	0·86	0·52	1·07	1·39	1·07	1·76

III. Diffusion eines Elektrolyten.

Wir bezeichnen wiederum die Konzentration, d. h. die Anzahl der Grammmolekeln, welche sowohl von dem positiven wie von dem negativen Jon in 1 cm^3 enthalten sind, mit N. Die infolge der Diffusion auftretende elektromotorische Kraft, d. h. die auf die Einheit der positiven Elektrizität in der Richtung der Axe des Diffusionscylinders ausgeübte elektrostatische Wirkung sei Z. Dann ist nach den früheren Entwicklungen die Menge des positiven Jons, welche in 1 Sekunde durch die Einheit des Querschnittes geht:

$$S_p = \frac{l_p u_p}{3}\frac{dN}{dz} + N\varepsilon\frac{l_p}{\mu_p u_p}Z.$$

Ebenso die entsprechende Menge des negativen Jon

$$S_n = \frac{l_n u_n}{3}\frac{dN}{dz} - N\varepsilon\frac{l_n}{\mu_n u_n} Z.$$

Vermöge der Bedingung $S_p = S_n$ wird:

$$N\varepsilon Z\left\{\frac{l_p}{\mu_p u_p} + \frac{l_n}{\mu_n u_n}\right\} = \frac{l_n u_n - l_p u_p}{3}\frac{dN}{dz}.$$

Bezeichnen wir die Überführungszahl durch n, so wird hiernach

$$S_p = \frac{1}{3}\left\{n l_p u_p + (1-n) l_n u_n\right\}\frac{dN}{dz},$$

oder da

$$n = \frac{V}{U+V}, \quad 1-n = \frac{U}{U+V}$$

$$l_p u_p = 2\,\mathrm{A}\,\omega_0^2 (1 + 0{\cdot}00367\,t)\,U,$$

$$l_n u_n = 2\,\mathrm{A}\,\omega_0^2 (1 + 0{\cdot}00367\,t)\,V,$$

$$S_p = \frac{2}{3}\mathrm{A}\,\omega_0^2 (1 + 0{\cdot}00367\,t)\,\frac{2UV}{U+V}\cdot\frac{dN}{dz}.$$

Hieraus ergiebt sich für den Diffusionskoëffizienten d. h. die in einem Tage bei dem Konzentrationsgefälle 1 durch den Querschnitt 1 wandernde Menge von Grammmolekeln

$$k = 40{\cdot}1\,(1 + 0{\cdot}00367\,t)\,n\,U \times 10^{10}$$

wo n die Überführungszahl und U die absolute Beweglichkeit des betreffenden Jons.

Beispielsweise ist für Salzsäure

$$n = 0{\cdot}19 \qquad U = 300 \times 10^{-13}.$$

Somit

$$k = 2{\cdot}44.$$

Dagegen geben die Beobachtungen $k = 2{\cdot}30$.

Gleichzeitig ist durch dieses Beispiel die vollkommene Übereinstimmung nachgewiesen, welche zwischen der von mir entwickelten Gleichung und derjenigen besteht, durch welche Nernst zuerst den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Diffusion eines Elektrolyten klar gestellt hat.

Göttingen, 14. November 1890.

Über eine neue Verwendung des Gefrierapparates zur Molekulargewichtsbestimmung.

Von

W. Nernst.

Die vorliegende Notiz bildet nach der experimentellen Seite hin eine weitere Ausführung des gleichnamigen Kapitels III meiner Abhandlung[1]) „Über ein neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung." In derselben habe ich durch theoretische Betrachtungen und eine Anzahl Versuche das folgende Gesetz bewiesen:

Die relative Erniedrigung der Löslichkeit (Lösungstension), welche ein Lösungsmittel (z. B. Äther) einem zweiten (z. B. Wasser) gegenüber infolge Zusatzes eines fremden Stoffes erfährt, ist gleich der Anzahl der gelösten Moleküle des fremden Stoffes zur Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels.

Dieses Gesetz bildet ein vollkommenes Analogon zu der bekannten, von Raoult[2]) experimentell und von van't Hoff[3]) theoretisch gefundenen Dampfdruckformel; letztere bildet gleichsam einen Spezialfall des obigen Gesetzes, zu dem man gelangt, wenn man das zweite Lösungsmittel durch ein indifferentes Gas oder durch das Vakuum ersetzt.

Zur Messung der Erniedrigung, welche die Löslichkeit des Äthers gegenüber Wasser durch fremden Zusatz erfährt, bediente ich mich des Beckmannschen Gefrierapparates in der folgenden Weise. Derselbe wurde mittelst Pipetten mit 20 cc Äther und 5 cc Wasser beschickt. Der Gefrierpunkt des an Äther gesättigten Wassers liegt bei $-3{\cdot}84$ bis $-3{\cdot}86^0$; er ist infolge geringer, schwer zu beseitigender Verunreinigungen des Äthers kleinen Schwankungen unterworfen, was aber die Versuchsresultate in keiner Weise beeinflusst. Man verwendet am besten mittelst Natriumdrahtes getrockneten und, was wichtiger ist, von

[1]) Nernst, diese Zeitschr. **6**, 16. 1890.

[2]) Raoult hat seine diesbezüglichen Messungen kürzlich zusammengestellt, Ann. chim. phys. (6) **20**, 297. 1890.

[3]) van't Hoff, diese Zeitschr. **1**, 493. 1887.

Alkohol befreiten Äther, weil der im Äther enthaltene Alkohol zum grossen Teile in das Wasser übergehn und den Gefrierpunkt des letzteren stark herunterdrücken würde, kann sich aber für den vorliegenden Zweck genügend reinen Äther auch einfach durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser herstellen.

Um die schädliche, wenn auch wegen der kleinen Dampfspannung des Äthers bei der niedrigen Versuchstemperatur nicht sehr rasche Verdampfung auf ein Minimum zu reduzieren, muss für möglichst guten Abschluss des Gefrierapparats gesorgt werden. Zu diesem Zwecke wurde der Rührer durch einen an seinem unteren Ende mit eingeschmolzenem Platindraht versehenen Glasstab gebildet, welcher dort, wo er den Kork durchsetzte, von einer ihm gerade den Durchgang gestattenden Glasröhre umgeben war. Das Gefriergefäss, welches an seinem oberen Ende erweitert war, um einen für zwei Durchbohrungen genügend grossen Kork aufnehmen zu können, befand sich wie bei Beckmann[1]) in einem Luftmantel, welcher von einer Kältemischung umspült wurde, deren Temperatur man passend auf — 5 bis 6° regulierte. Auch die Einführung der Substanz erfolgte, wie von Beckmann angegeben, und wird der mit dessen Apparat Vertraute auch nach der hier beschriebenen Methode sofort mit Sicherheit arbeiten können. Man unterkühle das Gemisch von Äther und Wasser möglichst stark, um beim Eintreten des Gefrierens eine reichliche Abscheidung fein verteilten Eises zu erzielen. Denn im Gegensatz zu den nach Raoults Methode angestellten Versuchen ist hier eine Änderung der Konzentration infolge Ausfrierens nicht zu befürchten, weil eben durch Abscheidung von Eis sich die Konzentration im Äther, auf die es allein ankommt, nicht merklich ändert. Aus diesem Grunde auch ist die Messung des Gefrierpunktes hier eine unvergleichlich viel genauere, wie bei Versuchen nach Raoults Methode; die unten mitgeteilten Zahlen beweisen, dass man ohne Mühe den Gefrierpunkt des mit reinem Äther oder einer ätherischen Lösung in Berührung befindlichen Wassers bis auf wenige tausendstel Grad bestimmen kann. Immerhin wird man bei praktischer Verwendung der hier beschriebenen Methode gut thun, zunächst eine orientierende Messung mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht, z. B. Naphtalin, auszuführen.

Für vollkommene Auflösung der hineingeführten Substanz im Äther muss natürlich gesorgt werden; ist die Substanz schwer löslich, so kann man die Auflösung in der Weise beschleunigen, dass man sie in dem

[1]) Beckmann, diese Zeitschr. 2, 628. 1888.

seitwärts angesetzten Stutzen durch Neigen des Gefriergefässes mit Äther übergiesst und den Stutzen vorsichtig schwach anwärmt. Für die Anwendbarkeit der Methode ist erforderlich, dass die Löslichkeit der Substanz im Äther gross ist im Vergleich zu ihrer Löslichkeit im Wasser; andernfalls würde sie teilweise in das Wasser übergehen und dessen Gefrierpunkt erniedrigen. Es ist diese Bedingung vollkommen analog der, dass bei Messungen nach Raoults Gefriermethode das reine Lösungsmittel ausfrieren oder bei Messungen nach Beckmanns Siedemethode das reine Lösungsmittel verdampfen muss.

Die Berechnung geschieht nach den früher[1]) abgeleiteten Formeln. Das Molekulargewicht M der im Äther gelösten Substanz beträgt:

$$M = E\frac{m}{t'},$$

worin E die „molekulare Gefrierpunktserhöhung des Wassers gegenüber dem Äther", deren theoretische Bedeutung früher erörtert ist, m die Anzahl g fremder Substanz auf 100 g Äther und t' die korrigierte Gefrierpunktserhöhung bedeuten. t' berechnet sich aus der direkt beobachteten t mittelst der Formel:

$$t' = t\left(1 + \frac{t}{3{\cdot}85}\right).$$

Bei der Berechnung vom m ist zu beachten, dass von der in den Gefrierapparat eingeführten Menge Äther 0·8 g in Abzug zu bringen sind, welche Quantität sich in den 5 cc Wasser auflöst. 20 cc Äther wiegen bei 14° 14·31, bei 22° 14·02 g; man muss also auf die Temperatur achten, bei der man den Äther abmisst.

In der folgenden Tabelle sind nach den bereits früher von mir mit Benzol, Naphtalin und Jod mittelst der hier beschriebenen Methode erhaltenen Resultaten die neu gewonnenen Zahlen aufgeführt.

	M	m	t	t'	M ber.
Benzol	78	2·04	0·078	0·080	78
		5·88	0·208	0·219	82
		13·20	0·445	0·496	82
Naphtalin	128	3·42	0·080	0·082	128
		6·60	0·149	0·155	130
		10·50	0·232	0·246	131
Jod	254	4·76	0·060	0·061	239
		11·30	0·120	0·124	280
Naphtalin	128	3·97	0·095	0·097	125
		11·90	0·258	0·276	132

[1]) Nernst, l. c. 29.

	M	m	t	t'	M ber.
Terpentin	136	5·83	0·128	0·132	140
		9·40	0·194	0·204	141
Kampfer	152	3·70	0·075	0·077	147
		12·37	0·220	0·233	162
Chloroform	119·5	4·85	0·125	0·129	117
		8·18	0·205	0·216	116
Jodoform	394	8·2	ca 0·060	0·061	ca 400
Amylbenzoat	192	14·92	0·196	0·206	219
Diphenylamin	169	8·45	0·145	0·151	171
		20·08	0·335	0·364	169
Schwefelkohlenstoff	76	3·52	0·143	0·148	71·5
		12·52	0·441	0·491	78

Wie die vorstehende Tabelle lehrt, ist die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den gefundenen Molekulargrössen keineswegs weniger gut, wie sie sich bei Bestimmungen nach Raoults Methode im allgemeinen ergiebt. Der für Jodoform erhaltene Wert ist wegen der Schwierigkeit, die eingebrachte Substanz vollkommen in Lösung zu bringen und besonders wegen der leichten Zersetzbarkeit dieses Körpers unsicher; ebenso dürfte sich der für Amylbenzoat gefundene, etwas zu hohe Wert dadurch erklären, dass dieser Körper sich mit dem Wasser spurenweise zersetzt und seine Zersetzungsprodukte teilweise an letzteres abgiebt, wodurch die Gefrierpunktserhöhung sich natürlich zu klein ergiebt.

Dass die Sicherheit der Temperaturmessung hier eine ausserordentlich grosse ist, dafür spricht auch der Umstand, dass die beiden mit Naphtalin angestellten Versuchsreihen, welche mit zwei verschiedenen Beckmannschen Apparaten angestellt sind, zu identischen Zahlen führten.

Die Tabelle lehrt ferner, dass man bei Gefrierpunktserhöhungen bis zu 0·4° noch durchaus brauchbare Zahlen erhält; doch dürften die mit Erhöhungen von 0·12 bis 0·22° erhaltenen Resultate die zuverlässigsten sein.

Ist die eingeführte Substanz in Wasser schwach löslich, so muss man, wie leicht einzusehen, zu hohe Werte für M erhalten, wie es auch die nachfolgenden Zahlen beweisen.

	M	m	t	t'	M ber.
Benzoësäure	122	5·45	0·110	0·113	148
		9·40	0·200	0·210	141
Salicylsäure	138	6·08	0·112	0·115	166
		12·18	0·241	0·256	146

Gleichzeitig liefern die hier mitgeteilten Zahlen einen neuen schlagenden Beleg für die strenge Gültigkeit des eingangs erwähnten Gesetzes über die relative Erniedrigung der Lösungstension von Flüssigkeiten infolge fremden Zusatzes. Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass im Sinne der van't Hoffschen Ausführungen[1]) über „feste Lösungen" das Gesetz ohne weiteres auf die Beeinflussung der Löslichkeit von Krystallen durch isomorphe Beimengungen zu übertragen ist.

[1]) van't Hoff, diese Zeitschr. 5, 322. 1890.

Göttingen, Physikalisches Institut, November 1890.

Über den Zusammenhang der kritischen Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Konstitution.

Von

E. Heilborn.

(Vorläufige Mitteilung.)

I.

Die Frage, bei welchen Temperaturen die Molekularvolumina der Flüssigkeiten verglichen werden sollen, kann vom physikalischen Standpunkte aus nur so beantwortet werden, wie dies von van der Waals[1]), Bartoli[2]) und Guldberg[3]) geschehen ist, nämlich bei „übereinstimmenden Temperaturen" im Sinne der Waalsschen Theorie. Dass dessenungeachtet die Vergleichung der Molekularvolumina bei den Siedetemperaturen zu gewissen Regelmässigkeiten führen muss, hat erst kürzlich Guldberg klar und deutlich gezeigt.

Bartoli und Stracciati[4]) sind, meines Wissens, bisher die einzigen, welche die Koppschen Sätze bei übereinstimmenden Temperaturen geprüft haben. Die Resultate der genannten Forscher leiden aber an einem dreifachen Fehler: erstens erstrecken sie sich nur auf eine sehr beschränkte Anzahl von Substanzen, nämlich auf die 12 homologen Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} bis $C_{16}H_{34}$ der Reihe C_nH_{2n+2}; zweitens sind nach Kopps Meinung[5]) die untersuchten Substanzen nicht chemisch rein gewesen; und drittens liegt der Berechnung der übereinstimmenden Temperaturen eine nur angenähert gültige Formel von Thorpe und Rücker zu Grunde.

Es erschien mir daher als eine ebenso wichtige, wie interessante Aufgabe, die Molekularvolumina einer grösseren Reihe von Flüssigkeiten bei übereinstimmenden Temperaturen einer sorgfältigen Berechnung zu unterziehen. Der Weg, welchen ich zu diesem Zwecke einschlug, war folgender:

---

[1]) Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Übersetzt von Roth. Leipzig 1881. S. 141. [2]) Bartoli, Ann. de chim. et de phys. 7, 1886.
[3]) Diese Zeitschr. 5, 374. [4]) Ann. de chim. et de phys. 7, 390. 1886.
[5]) Kopp, mémoire sur les volumes moléculaires des liquides, Paris 1886.

Nach van der Waals[1]) gilt für übereinstimmende Temperaturen der Satz:

$$\frac{\left(\frac{1}{V}\cdot\frac{dV}{dt}\right)_{t=t_1}}{\left(\frac{1}{V}\cdot\frac{dV}{dt}\right)_{t=t_2}}=\frac{273+t_2}{273+t_1}=\frac{273+\vartheta_2}{273+\vartheta_1}=\frac{\Theta_2}{\Theta_1} \qquad (1)$$

wo ϑ_1 und ϑ_2 die kritischen Temperaturen der verglichenen Substanzen sind. Ich lege der numerischen Auswertung dieser Gleichung aus praktischen Gründen als Vergleichssubstanz Äther bei 0° C. zu Grunde und erhalte für die korrespondierenden Temperaturen τ aller anderen Flüssigkeiten

$$(273+\tau)\cdot\frac{1}{V_\tau}\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=\tau}=272\left[\frac{1}{V_0}\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=0}\right]_{\text{Äther.}} \qquad (2)$$

Die rechte Seite der vorstehenden Gleichung hat für $V_0=1$ den Wert $f=0{\cdot}4076818$, und ich kann also jetzt τ für jeden beliebigen Körper berechnen, wenn V_τ und $\left(\frac{dV}{dt}\right)_{t=\tau}$ als Funktionen von τ bekannt sind. Zu diesem Zwecke eine der gebräuchlichen empirischen Annäherungsformeln

$$V=1+\alpha t+\beta t^2+\gamma t^3$$

oder (nach Mendelejeff)

$$V=\frac{1}{1-\varkappa t}$$

zu benutzen, ist entschieden nicht gestattet. Denn wenn diese Formeln das Volumen auch noch so genau darstellen, so ist doch wegen ihrer empirischen Natur durch nichts bewiesen, dass ihre Differentialquotienten die Werte von $\frac{dV}{dt}$ mit genügender Annäherung wiederzugeben vermögen. — Ich führe vielmehr in die Gleichung (2) einen früher[2]) von mir aus thermodynamischen Prinzipien hergeleiteten Ausdruck für das Volumen als Funktion der Temperatur ein; ich setze nämlich

$$V_t=\frac{1}{[1-\varkappa\lambda(e^{\frac{t}{\varkappa}}-1)]^3}, \qquad (3)$$

eine Formel, welche, wie ich gezeigt habe, sich den Beobachtungsresultaten ebensogut anschliesst, wie die empirischen Gleichungen. Demgemäss erhalte ich

[1]) l. c. S. 152.

[2]) Über den Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten. Inaug.-Diss. Breslau 1890.

$$\frac{3\varkappa\lambda e^{\frac{\tau}{\varkappa}}(273+\tau)}{1-\varkappa\lambda(e^{\frac{\tau}{\varkappa}}-1)}=f. \tag{4}$$

Die Reihenentwickelung von $e^{\frac{\tau}{\varkappa}}$ führt statt (3) und (4) zu den Annäherungsformeln

$$V_t=\frac{1}{(1-\lambda t-\mu t^2-\nu t^3)^3} \tag{5}$$

und

$$\frac{3(\lambda+2\mu\tau+3\nu\tau^2)}{1-\lambda\tau-\mu\tau^2-\nu\tau^3}=f, \tag{6}$$

welche, sich der Erfahrung immer noch sehr gut anschliessend, die Berechnung von τ in einfacher Weise gestatten.

Dass die so erhaltenen Werte von τ und die hieraus vermittelst der Gleichung

$$\vartheta=\frac{468{\cdot}5\,^{1})}{273}.(273+\tau)-273 \tag{7}$$

berechneten kritischen Temperaturen mit den beobachteten Daten gut übereinstimmen, habe ich (l. c.) gleichfalls gezeigt.

Unter diesen Voraussetzungen berechnete ich zunächst für einige Fettsäuren und deren Ester die Molekularvolumina $\mathfrak{V}$. Ist σ_0 das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0°, m ihr Molekulargewicht, so ist

$$\mathfrak{V}=\frac{m}{\sigma_0\,[1-\varkappa\lambda(e^{\frac{\tau}{\varkappa}}-1)]^3}. \tag{8}$$

Die nachstehende Tabelle I enthält die Resultate der Berechnung für die isomeren Körper von der Zusammensetzung $C_4H_8O_2$.

Tabelle I.

Name der Substanzen	$\mathfrak{V}$ gefunden	
Buttersäure	97·900	
Isobuttersäure	98·913	im
Propylformiat	99·820	Mittel
Äthylacetat	98·890	98·737
Methylpropionat	98·164	

Ich finde also, dass auch bei übereinstimmenden Temperaturen isomere Substanzen gleiche Molekularvolumina haben. Dass ferner eine regelmässige Zunahme des Molekularvolumens für einen Zuwachs des Atomkomplexes um CH_2 stattfindet, geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

[1]) Absolute kritische Temperatur des Äthers.

Tabelle II.

Formel	$\mathfrak{V}$	Differenz
CH_2O_2	41·131	—
$C_2H_4O_2$	60·329	19·198
$C_3H_6O_2$	79·343	19·014
$C_4H_8O_2$	98·737	19·394
$C_5H_{10}O_2$	116·329	17·592
$C_6H_{12}O_2$	136·647	20·318
$C_7H_{14}O_2$	156·882	20·235
$C_8H_{16}O_2$	175·074	18·192
$C_9H_{18}O_2$	194·527	19·453
$C_{10}H_{20}O_2$	213·637	19·110

Es ist also auch hier das Molekularvolumen gleich der Summe der Atomvolumina.

Ich berechne aus den obigen Zahlen nach der Methode der kleinsten Quadrate $\mathfrak{V}(CH_2)$ und $\mathfrak{V}(O_2)$ und finde:

$$\mathfrak{V}(CH_2) = 19{\cdot}184,$$
$$\mathfrak{V}(O_2) = 21{\cdot}534.$$

Ferner ist das Molekularvolumen des Äthers $= \frac{m}{\sigma_0} = \frac{73.84}{0{\cdot}73607}$

das ist $\mathfrak{V}(C_4H_{10}O) = 100{\cdot}316.$

Durch Subtraktion von $\mathfrak{V}(O) = 10{\cdot}767$ ergiebt sich hieraus:

$$\mathfrak{V}(C_4H_{10}) = 89{\cdot}549.$$

Es ist aber $\mathfrak{V}(C_4H_8) = 76{\cdot}736$

$$\mathfrak{V}(H_2) = 12{\cdot}813$$

und da $\mathfrak{V}(CH_2) = 19{\cdot}184$ war,

$$\begin{cases} \mathfrak{V}(C) = 6{\cdot}371 \\ \mathfrak{V}(H) = 6{\cdot}407 \\ \mathfrak{V}(O) = 10{\cdot}767. \end{cases}$$

Während Kopp in seinen berühmten Untersuchungen für die Siedetemperaturen $\mathfrak{V}(C) = 2\mathfrak{V}(H)$ gefunden hat, ist, wie man sieht, für übereinstimmende Temperaturen $\mathfrak{V}(C) = \mathfrak{V}(H)$.

Selbstverständlich haben diese Resultate vor der Hand nur Gültigkeit für die Körper der Reihe $C_nH_{2n}O_2$, und es bleibt abzuwarten, ob die nämlichen Gesetzmässigkeiten sich auch bei anderen Verbindungen zeigen werden.

II.

Den auf diese Weise erhaltenen Zahlen für die Atomvolumina liegt eine ganz willkürlich gewählte Einheit zu Grunde. Man befreit sich von dieser mit Hilfe eines von van der Waals bewiesenen Satzes.[1])

[1]) l. c. S. 163.

Bedeuten nämlich σ_1 und σ_2 die spezifischen Gewichte, m_1, m_2 die Molekulargewichte, Θ_1 und Θ_2 die von -273^0 an gezählten kritischen Temperaturen, π_1 und π_2 die kritischen Drucke zweier in übereinstimmenden Zuständen befindlichen Flüssigkeiten, so ist nach Waals:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{m_1 \pi_1 \Theta_2}{m_2 \pi_2 \Theta_1}, \tag{9}$$

wofür man auch schreiben kann:

$$\frac{\frac{m_2}{\sigma_2}}{\frac{m_1}{\sigma_1}} = \frac{\frac{\Theta_2}{\pi_2}}{\frac{\Theta_1}{\pi_1}}$$

Links stehen die Molekularvolumina $\mathfrak{V}$, rechts die sogenannten kritischen Koëffizienten k (nach Guye); ist nun $\mathfrak{V}_1$ das Molekularvolumen, k_1 der kritische Koëffizient des Äthers, so ist jede für andere Substanz

$$\mathfrak{V} = \frac{\mathfrak{V}_1}{k_1} . k = gk$$

und

$$k = \frac{\mathfrak{V}}{g}, \tag{10}$$

wo die Konstante g den Wert 7·6461 hat.

Ich gelange also zu demselben Resultat, welches Hr. Guye[1]) auf andere Weise abgeleitet hat, dass nämlich der kritische Koëffizient jeder Flüssigkeit gleich der Summe der kritischen Atomkoëffizienten ist. Für die letzteren finde ich die Werte:

$$\begin{cases} k(C) = g\,\mathfrak{V}(C) = 0{\cdot}833234 \\ k(H) = g\,\mathfrak{V}(H) = 0{\cdot}837942 \\ k(O) = g\,\mathfrak{V}(O) = 1{\cdot}408167. \end{cases}$$

Die aus diesen Zahlen gefolgerten Daten für die Fettsäuren und Ester stelle ich in Tabelle III mit den Beobachtungsresultaten für $k = \frac{\Theta}{\pi}$ zusammen.

Tabelle III.

Formel	k berechnet	k beobachtet
CH_2O_2	5·325	—
$C_2H_4O_2$	7·835	—
$C_3H_6O_2$	10·344	10·316
$C_4H_8O_2$	12·853	12·782
$C_5H_{10}O_2$	15·362	15·308
$C_6H_{12}O_2$	17·871	18·271
$C_7H_{14}O_2$	20·380	—
$C_8H_{16}O_2$	22·889	—
$C_9H_{18}O_2$	25·398	—
$C_{10}H_{20}O_2$	27·907	—

[1]) Ph. A. Guye, Arch. de Gen. **23**, 204—234.

Die Herleitung des Herrn Guye scheint mir übrigens nicht einwurfsfrei zu sein. Herr Guye stützt seine Betrachtungen auf die schon von Exner[1]) zur Berechnung der Molekularsphären benutzte Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante bezw. dem Brechungsexponenten und der Grösse „b" der Waalsschen Zustandsgleichung. Diese Beziehung setzt unter Festhaltung des Lorentzschen Refraktionsvermögens

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\sigma}$$

die Grösse b als konstant voraus. Ich habe (l. c.) im Gegenteil gezeigt, dass b eine Funktion der Temperatur, nämlich

$$b_t = b_0 (1 + \alpha t)^{-q}$$

ist, und dass dementsprechend auch der Refraktionskonstanten derselbe Temperaturfaktor hinzuzufügen ist. Ich werde später Gelegenheit nehmen, auf diesen Unterschied meiner Auffassung von der des Herrn Guye näher einzugehen.

III.

Da die kritischen Temperaturen übereinstimmende Temperaturen par excellence sind, so gelten selbstverständlich die oben gezeigten Gesetzmässigkeiten auch für die kritischen Molekularvolumina, d. h. für diejenigen Werte b_ϑ von b, welche unter der Voraussetzung des kritischen Zustandes aus der Waalsschen Gleichung hervorgehen. Nun ist nach van der Waals:

$$\pi = \frac{a}{27\, b_\vartheta^2}$$

$$\Theta = \frac{2184\, a}{27\,(1+a)(1-b_\vartheta)\, b_\vartheta}$$

Hieraus ergiebt sich:

$$b_\vartheta^3 - b_\vartheta^2 + b_\vartheta \frac{2184\,\pi + \Theta}{27\,\pi\Theta} = \frac{1}{27\,\pi}. \qquad (11)$$

Nachdem aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten nach (8) $\mathfrak{B}$, und hieraus nach (10) k und $\pi = \frac{\Theta}{k}$ berechnet worden ist, gestattet (11) die Berechnung von b_ϑ. Die Resultate der letzteren sind in Tabelle IV und V zusammengestellt. Aus IV ersieht man, dass isomere Substanzen gleiches kritisches Molekularvolumen haben, aus V, dass die kritischen Molekularvolumina gleich der Summe der kritischen Atomvolumina sind.

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **91**, 850.

Tabelle IV.

Name der Substanzen	b_ϑ gefunden
Buttersäure	0·00611
Isobuttersäure	0·00617
Propylformiat	0·00619
Äthylacetat	0·00612
Methylpropionat	0·00608

Tabelle V.

Formel	b_ϑ gefunden	Differenz
CH_2O_2	0·00250	—
$C_2H_4O_2$	0·00370	0·00120
$C_3H_6O_2$	0·00491	0·00121
$C_4H_8O_2$ [1])	0·00613	0·00122
$C_5H_{10}O_2$	0·00732	0·00119
$C_6H_{12}O_2$	0·00874	0·00142
$C_7H_{14}O_2$	0·01017	0·00143
$C_8H_{16}O_2$	0·01149	0·00132
$C_9H_{18}O_2$	0·01270	0·00121
$C_{10}H_{20}O_2$	0·01405	0·00135

Die Methode der kleinsten Quadrate ergiebt aus diesen Zahlen:

$$b(CH_2) = 0{\cdot}00130$$
$$b(O_2) = 0{\cdot}00104.$$

Nun finde ich ausserdem für Äther:

$$b(C_4H_{10}O) = 0{\cdot}00619$$
$$b(O) = 0{\cdot}00052$$
$$b(C_4H_{10}) = 0{\cdot}00567$$
$$b(C_4H_8) = 0{\cdot}00520$$
$$b(H_2) = 0{\cdot}00047$$
$$\begin{cases} b(C) = 0{\cdot}000830 \\ b(H) = 0{\cdot}000235 \\ b(O) = 0{\cdot}000520. \end{cases}$$

IV.

Die Kenntnis der gleichzeitig für die kritischen Atomkoëffizienten und für die Atomvolumina gewonnenen Zahlen gestattet nun schliesslich eine weitere wichtige Folgerung. Mittelst der Daten für $b(C)$, $b(H)$, $b(O)$ kann ich die Grösse b für jeden aus C und O und H zusammengesetzten Körper angeben, sobald mir die Formel bekannt ist; ebenso kenne ich

[1]) Im Mittel.

aus $k(C)$, $k(H)$, $k(O)$ das k des betreffenden Körpers. Durch Eintragung der Werte von k und b in die beiden Gleichungen:

$$b^3 - b^2 + b \cdot \frac{2184\,\pi + \Theta}{27\,\pi\,\Theta} = \frac{1}{27\,\pi}$$

und

$$k = \frac{\Theta}{\pi}$$

erhalte ich, wenn ich $\frac{1}{27\,b^2} = \beta$ setze,

$$\pi = \beta\left(\frac{2184}{k\,(1-b)} - 1\right) \tag{12}$$

und

$$\Theta = \beta\left(\frac{2184}{1-b} - k\right) \tag{13}$$

Endlich ist nach van der Waals[1]) das kritische Volumen auf $V_0 = 1$ bezogen

$$V_\vartheta = 3b. \tag{14}$$

Hier erscheinen also die kritischen Daten der Flüssigkeiten lediglich als Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung. Die Bedeutung dieses Ergebnisses liegt darin, dass eine Reihe von rein physikalischen Erscheinungen, die Kompressibilität, die Ausdehnung, die Kapillarität, die innere Reibung u. a. m. im engsten Zusammenhange mit dem kritischen Punkte stehen. Es ist also — die erweiterte Gültigkeit der vorliegenden Resultate vorausgesetzt — zu hoffen, dass es gelingen werde, eine grössere Anzahl physikalischer Konstanten auf dem Umwege über die kritischen Daten aus der Kenntnis der chemischen Konstitution der Flüssigkeiten abzuleiten. Die sorgfältige Prüfung dieser vorläufigen Ergebnisse möchte ich einer genaueren und umfangreicheren Untertersuchung vorbehalten wissen.

---

[1]) l. c. S. 127.

Breslau, im November 1890.

Über die Ausströmung der Gase durch eine enge Öffnung bei verschiedenen Temperaturen.

Von

W. Timofejew.

(Mit einer Textfigur.)

Die Ausströmung der Gase durch eine enge Öffnung in dünner Wand folgt, wie bekannt ist, dem Grahamschen Gesetz; die Frage aber, wie diese Erscheinung sich bei verschiedenen Temperaturen verhält, war noch nicht berührt, und ich habe daher auf Veranlassung von Herrn Prof. Ostwald einige Versuche in dieser Richtung ausgeführt.

Bezeichnen wir die Gasvolume, welche bei den Temperaturen t_1 und t_2 und dem Drucke p ausströmen, durch $V(1+\alpha t_1)$ und $V(1+\alpha t_2)$, deren Masse durch m und die mittleren Ausströmungsgeschwindigkeiten durch c_1 und c_2, so werden die Arbeiten, welche für das Ausströmen der genannten Gasmasse nötig sind, gleich $p.v(1+\alpha t_1)=\frac{1}{2}mc_1^2$ und $p.v(l+\alpha t_2)=\frac{1}{2}mc_2^2$. Dividieren wir die erste Gleichung durch die zweite, so bekommen wir

$$\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}=\frac{c_1^2}{c_2^2};$$

es ist aber $$c_1=v\frac{(1+\alpha t_1)}{z_1} \text{ und } c_2=v\frac{(1+\alpha t_2)}{z_2},$$

wo z_1 und z_2 die bez. Ausströmungszeiten sind. Wir haben also:

$$\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}=\frac{c_1^2}{c_2^2}=\frac{\frac{v^2(1+\alpha t_1)^2}{z_1^2}}{\frac{v^2(1+\alpha t_2)^2}{z_2^2}}=\frac{(1+\alpha t_1)^2}{(1+\alpha t_2)^2}:\frac{z_1^2}{z_2^2}$$

und daher $$\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}=\frac{z_1^2}{z_2^2} \text{ oder } \frac{T_1}{T_2}=\frac{z_1^2}{z_2^2},$$

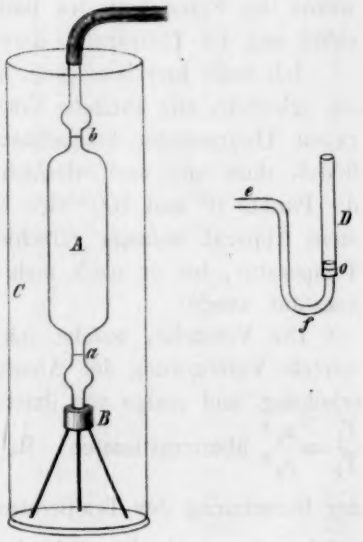
wo T_1 und T_2 und bez. absolute Temperaturen darstellen.

Wir finden also, dass die absoluten Temperaturen, bei denen dieselbe Gasmasse ausströmt, sich wie die Quadrate der Ausströmungszeiten verhalten müssen.

Das Ergebnis dieser Rechnung hat insofern ein gewisses Interesse,

als es in einem Widerspruch, wenigstens einem anscheinenden, mit den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie steht. Denn da nach diesen die translatorische Geschwindigkeit der bewegten Molekeln mit steigender Temperatur proportional der Quadratwurzel derselben zunimmt, so wäre statt der kleineren Ausflussgeschwindigkeit bei höherer Temperatur eine in demselben Verhältnisse grössere zu erwarten gewesen, da die Zahl der Molekeln in beiden Fällen dieselbe bleibt.

Die nachstehend beschriebenen Versuche haben nun gezeigt, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit entsprechend der Rechnung mit steigender Temperatur kleiner wird.



Der Apparat, mit welchem ich meine Beobachtungen ausgeführt habe, bestand aus zwei Teilen: der erste stellte eine Glaspipette von 150 cc Inhalt mit zwei Kugeln oben und unten vor, welche an beiden Enden offen und unten in einem massiven eisernen Dreifusse befestigt war. Auf den engen Teilen dieser Pipette wurden oben und unten zwei Striche *a* und *b* gemacht und der ganze Apparat konnte in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder eingetaucht werden. Der zweite Teil bestand aus einem Rohre, welches im Innern ein dünnes Platinplättchen mit einer kleinen Öffnung enthielt; dieses Rohr wurde in ein Bad von beliebiger Temperatur eingetaucht. Die beiden Teile wurden mit Hilfe eines Gummischlauches in Verbindung gebracht. Bei den ersten Versuchen brauchte ich ein Glasrohr von 6 mm im Durchmesser, an dessen Ende ein mit einer engen Öffnung versehenes Platinplättchen eingeschmolzen war; meist aber arbeitete ich mit einem kupfernen U-förmigen Rohre *D*; in *o* war das Platinplättchen mit Silberlot befestigt. Die Länge des Zweiges *ef* war 15 cm und die des Zweiges *fo* 5 cm. Der innere Durchmesser des Rohres war ungefähr 4 cm. Dieses Rohr wurde bei den Versuchen bald im Wasser-, bald im Ölbade erwärmt.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: das Rohr *D* wurde in ein Bad von gegebener Temperatur eingetaucht und die Flüssigkeit des Bades fortwährend mit dem Thermometer umgerührt. Dann

wurde der Apparat A in den Cylinder mit Wasser eingetaucht, indem der Verbindungsgummischlauch mit dem Quetschhahne geschlossen war, und in dieser Weise wurde das Gefäss A mit Luft gefüllt. Wenn der Versuch mit einem anderen Gase ausgeführt wurde, so wurde das Gefäss A in Verbindung mit dem gasentwickelnden Apparate gebracht und nach dem Erfüllen der Quetschhahn geschlossen. Wenn der Quetschhahn geöffnet wurde, strömte das Wasser von unten in das Gefäss A ein und das Gas durch die Öffnung des Rohres D in die Luft aus. Das Durchgehen des Wassermeniskus durch die Striche a und b wurde mit Hilfe einer Uhr, welche $^1/_5$ Sekunde angab, beobachtet. Ausserdem wurde die Flüssigkeit des Bades stetig mit dem Thermometer umgerührt und die Temperatur derselben beobachtet.

Ich muss hier bemerken, dass das kupferne Rohr D, mit welchem ich arbeitete, mir ähnliche Erscheinungen zeigte, wie man sie an einem neuen Thermometer beobachtet. Wie man an solchen Thermometern findet, dass nur nach vielfach wiederholtem Erwärmen und Erkalten die Punkte 0° und 100° eine bestimmte Lage annehmen, so gab auch mein Apparat anfangs verschiedene Ausströmungszeiten bei derselben Temperatur, bis er nach mehrfachem Erwärmen und Erkalten endlich konstant wurde.

Die Versuche, welche ich ausgeführt habe, bestätigten die erwartete Verzögerung der Ausströmung der Gase bei der Temperaturerhöhung, und einige von ihnen gaben Zahlen, welche mit der Formel $\frac{T_1}{T_2} = \frac{z_1^{\,2}}{z_2^{\,2}}$ übereinstimmten. In den meisten Fällen fand ich jedoch bei der Berechnung der Temperatur nach der Formel $T_2 = \frac{T_1 z_2^{\,2}}{z_1^{\,2}}$ Zahlen, welche grösser als die wirklichen waren; diese Erscheinung wurde vielleicht u. a. durch die Unregelmässigkeit der Öffnungsränder verursacht. Setzen wir voraus, dass die Öffnung keinen glatten runden Rand, sondern einen eckigen hatte, so wurde es sehr möglich, dass bei dem Erwärmen diese metallischen Fäden und Spitzen sich auseinander oder zusammen bogen und in dieser Weise die Bedingungen der Ausströmung veränderten.

Nachfolgend stelle ich die Daten meiner Versuche zusammen.

	Zahl der Bestimmungen	Temperatur	Ausströmungszeit	T ber.	Differenz
Kohlensäure	4	19°	2′ 10·2″	—	
	3	100°	2′ 27·3″	101°	+ 1°
Luft	3	18°	1′ 49·5″	—	
	3	100°	2′ 4″	100°	± 0

	Zahl der Bestimmungen	Temperatur	Ausströmungszeit	T ber.	Differenz
Luft	4	18	1′ 46·5″	—	
	3	in Phenoldämpfen	2′ 11·3″	169	
„	3	18	2′ 13·4″	—	
	6	in Phenoldämpfen	2′ 49″	194	
„	4	18	1′ 46″	—	
	3	112	2′ 4·1″	226	+ 14
„	4	18	1′ 43″	—	
	4	115	2′ 2″	135	+ 20
„	5	18	1′ 41·8″	—	
„	4	124	2′ 1·9″	145	+ 21
„	5	155	2′ 8″	187	+ 32
„	4	190	2′ 14·1″	232	+ 42
„	3	208	2′ 17·6″	259	+ 41
„	3	70	1′ 50·6″	70	± 0
„	5	18	1′ 41·3″	—	
„	2	55	1′ 48·2″	59	+ 4
„	5	87	1′ 54·2″	97	+ 10
„	3	115	1′ 59·4″	131	+ 16
„	4	156	2′ 6·4″	180	+ 24
„	4	18	1′ 41·5″		
„	4	75	1′ 53·5″	91	+ 16
„	4	104	1′ 58·8″	126	+ 22
„	4	130	2′ 3·3″	156	+ 26
„	4	182	2′ 13″	227	+ 45
„	2	41	1′ 45·2″	40	— 1
„	6	23	1′ 30·9″	—	
„	4	100	1′ 44·7	120	+ 20
„	5	194	2′ 1″	251	+ 57
„	8	23	1′ 30·6″	—	
„	8	100	1′ 43·8″	117	+ 17
„	6	197	2′ 0·5″	252	+ 55

Bei den Versuchen waren verschiedene Platinplättchen gebraucht, was die Verschiedenheit der Ausströmungszeiten bei den Anfangstemperaturen erklärt.

Da ich jetzt wegen anderen Arbeiten diese Versuche fortzusetzen und den Apparat zu verbessern nicht beabsichtige, so beschränke ich mich nur auf diese vorläufige Notiz über die Verzögerung von Gasausströmung bei der Temperaturerhöhung und erlaube mir dabei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Ostwald für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine stete liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium. August 1890.

Referate.

126. Über eine Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion zirkular polarisierender Substanzen von J. Seyffart (Wied. Ann. **41**, 113—134. 1890). Die Methode besteht in einer Verbesserung der von Broch angegebenen, indem durch Anwendung eines zweiten Spektroskops die Wellenlänge des angewandten Lichtes sich genauer bestimmen liess, und durch Einschaltung von Cylinderlinsen die Einstellung des Nikols schärfer gemacht wurde. Als Licht diente Kalklicht.

Bei der Untersuchung von Rohrzuckerlösungen ergab sich die spezifische Drehung mit der Verdünnung langsam zunehmend, wie bekannt. Die Konstanten der Bolzmannschen Gleichung $[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ hatten bei verschiedenen Konzentrationen so nahe gleiche Werte, dass die Rotationsdispersion als von der Konzentration unabhängig angesehen werden muss. Ebenso ist das Drehvermögen und die Rotationsdispersion des Rohrzuckers in alkoholischer Lösung dieselbe wie in wässeriger; ein Einfluss der Temperatur auf beide Werte ist gleichfalls nicht vorhanden.

An diese Messungen schliessen sich einige weitere auf Weinsäure bezügliche, deren Ergebnisse dem früher Bekannten entsprechen. *W. O.*

---

127. Bemerkung zu der Arbeit des Herrn O. Wiener: Stehende Lichtwellen und die Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes von P. Drude (Wied. Ann. **41**, 154—160. 1890). Durch allgemeine mathematische Betrachtungen gelangt der Verfasser zu dem Schluss, dass das in der erwähnten Arbeit (Ref. **6**, 90) ausgesprochene Ergebnis zu Gunsten der Fresnelschen Anschauung über die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes, sowie über den Zusammenhang der chemischen Wirkung der Wellen mit den elektrischen und nicht den magnetischen Kräften nicht als bewiesen erachtet werden kann. *W. O.*

---

128. Über das Leidenfrostsche Phänomen an den Elektroden, den Widerstand von Zersetzungszellen und die galvanische Polarisation von F. Richarz (Sitzungsber. d. niederrh. Ges. 1890, S. 84—91). Nach einer Schilderung der schon mehrfach beobachteten Glüherscheinungen von Platinelektroden in Elektrolyten bei Anwendung sehr starker Ströme weist der Verfasser darauf hin, dass sich vor Eintritt dieser Erscheinungen sehr bedeutende Änderungen der Leitfähigkeit geltend machen, die auf Übergangswiderstände zurückzuführen sind. Daher sind die Bestimmungen der galvanischen Polarisation, welche auf Widerstandsmessungen bei Anwendung dichter Ströme, also kleiner Elektroden begründet sind, Fehlern ausgesetzt, welche sie unzuverlässig machen; die entsprechenden Werte, welche bis zu 4·3 Dan. aufsteigen, sind demgemäss zu verwerfen.

Anhangsweise möchte der Referent noch hervorheben, dass nach gefälliger Mitteilung von Herrn F. Richarz die in dem Referat über dessen Messungen der Polarisation (**5**, 284) befindliche Stelle . . . „benutzte der Verfasser den Pen-

delunterbrecher von Helmholtz in der von Schiller beschriebenen Weise" missverständlich ist. Die Anordnung von Herrn Richarz ist durchaus selbstständig, und das Citat von Schiller bezieht sich nur auf die Beschreibung des Unterbrechers. *W. O.*

---

129. Die Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts in der Nähe des Schmelzpunktes. Untersuchung der Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts nach der hydrostatischen Methode von G. Vicentini (Rendic. Acc. Lincei **6**, 121—125 und 147—152. 1890). Im Jahre 1886 hatte der Verfasser untersucht, ob Wismut vor seinem Erstarren ein Dichtemaximum habe, wie Wasser, und war zu einem verneinenden Ergebnis gelangt. Später hat Lüdeking (**2**, 509. 1888) nach der dilatometrischen Methode ein Dichtemaximum beobachtet; die Volumzunahme von demselben bis zum Erstarrungspunkt betrug etwa 0·0001 des Volums. Der Verfasser zieht diese Ergebnisse in Zweifel, indem er auf seine dilatometrischen Versuche hinweist, die ihn überzeugt haben, dass keine solche Volumänderung eintritt, da er eine solche zum mindesten an der Gestalt des Meniskus hätte beobachten können.

In der zweiten Mitteilung beschreibt der Verfasser Versuche, die Frage mit Hilfe der hydrostatischen Wage zu lösen. Die Wägungen wurden in hochsiedendem Petroleum, das in einem grossen Bleibad auf konstanter Temperatur erhalten wurde, ausgeführt. Die Wägungen waren auf 0·00001 des spezifischen Gewichtes genau; ein Maximum der Dichte konnte nicht beobachtet werden.

Da die Fehlergrenze etwa zehnmal kleiner war, als die von Lüdeking angegebene Ausdehnung, so schliesst der Verfasser, dass ein Maximum der Dichte beim Wismut nicht existiere. *W. O.*

---

130. Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser) von L. Schneider (Wien. Sitzungsber. **99**, Mai 1890). Es wird das Volum krystallwasserhaltiger Salze mit dem Volum der entsprechenden wasserfreien Verbindungen verglichen; indem der Unterschied als Volum des Krystallwassers angesehen wird (was im allgemeinen schwerlich als berechtigt zuzugeben ist), ergiebt sich für dieses durch Division in das zugehörige Gewicht des Wassers das „spezifische Gewicht des Krystallwassers" zu 1·2. Nimmt man nun weiter an, dass auch gelöste Salze Krystallwasser mit dem spezifischen Gewicht 1·2 enthalten, so kann man aus ihrem spezifischen Gewicht und der letzterwähnten Zahl das spezifische Gewicht der Lösung berechnen. Der Verfasser zeigt, dass eine solche Rechnung in vielen Fällen mit der Erfahrung stimmt; die bei der Verdünnung eintretende Kontraktion wird als zu unbedeutend vernachlässigt. Der Regel entsprechen meist Halogenverbindungen; als Anzahl der gebundenen Wasseratome erscheinen hauptsächlich die Zahlen 2 und 4. Auch Salze, die nie mit Krystallwasser anschiessen, wie Kaliumchlorat und -bromat werden als mit $2\,H^2O$ verbunden angenommen.

Für eine andere Gruppe von Salzen, namentlich die Vitriole, wird Krystallwasser vom spezifischen Gewicht 1·33 oder $^4/_3$ angenommen.

Durch die Annahme eines Hydrats $HBr + 5\,H^2O$ mit dem spezifischen Gewicht des Wassers 1·2 kann der Verfasser die von Topsöe gefundenen Dichten der Bromwasserstoffsäurelösungen darstellen. Für Schwefelsäure findet er ein Hydrat $H^2OS^4 + H^2O$ mit der Dichte des Wassers 1·33, und ein zweites H^2OS^4

$+ 2\,H^2O$ mit der Wasserdichte 1·22. Jedenfalls reicht der Verfasser mit weniger Hydraten aus, als andere Vertreter der Hydrattheorie. *W. O.*

---

131. Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Kadmium von E. A. Patridge (Am. Journ. of Sc. (3) **40**, 377—384. 1890). Kadmium wurde, im Vakuum destilliert, in das Nitrat, und dieses in das Oxalat übergeführt, getrocknet und durch Glühen in Kadmiumoxyd verwandelt. Die Ergebnisse sind

CdC^2O^4	CdO	Atomgewicht Cd
1·09898	0·70299	111·819
1·21548	0·77746	111·793
1·10711	0·70807	111·755
1·17948	0·75440	111·780
1.16066	0·74237	111·783
1·17995	0·75471	111·784
1·34227	0·85864	111·829
1·43154	0·91573	111·823
1·53510	0·98197	111·821
1·41311	0·90397	111·834
12·66368	8·10027	111·803

Eine zweite Reihe von Versuchen wurde nach der Methode von Hauer, Überführung des Sulfats in das Sulfid ausgeführt. Sie ergab

$CdSO^4$	CdS	Atomgewicht Cd
1·60514	1·11076	111·793
1·55831	1·07834	111·789
1·67190	1·15669	111·790
1·66976	1·15554	111·818
1·40821	0·97450	111·801
1·56290	1·08156	111·806
1·63278	1·12985	111·778
1·58270	1·09524	111·797
1·53873	1·06481	111·796
1·70462	1·17962	111·801
15·93505	11·62717	111·797

Schliesslich wurde Kadmiumoxalat durch Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrome in Sulfid übergeführt:

CdC^2O^4	CdS	Atomgewicht Cd
1·57092	1·13065	111·812
1·73654	1·24979	111·786
2·19276	1·57825	111·824
1·24337	0·89492	111·823
1·18743	0·85463	111·807
1·54038	1·10858	111·771
1·38905	0·99974	111·806
2·03562	1·45617	111·833
2·03781	1·46658	111·774
1·91840	1·38075	111·814
16·85228	12·12906	111·805

Das allgemeine Mittel ist, wenn man jeder Reihe gleiches Gewicht zuteilt:
für $O = 16$ $Cd = 111{\cdot}802$. *W. O.*

---

132. Über die morphotropischen Beziehungen des Pinakiolith und des Trimerit zu verwandten Mineralien von W. C. Brögger (Zeitschr. f. Kr. **18**, 377—385. 1890). Schon früher hat der Verf. auf die Anwendbarkeit des Begriffes der Morphotropie im Mineralreich hingewiesen. Er zeigt in dieser Arbeit, dass die oben genannten neuen Mineralien (Pinakiolith Mg^3O, $[Mn, B]O^4$, Trimerit $[Mn, Be]SiO^4$) Glieder einer Gruppe sind, welche den Typen $R_2'R_2'''O^4$; $R''O$, $R'''O^4$ und $R_2''SiO^4$ angehören. Die Stoffe krystallisieren hexagonal oder mit hexagonalem Habitus, indem sie alle eine Prismenzone mit 60° (genau oder annähernd) besitzen. Wegen der Einzelheiten ist die Arbeit nachzusehen. *W. O.*

---

133. Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspektrum von Dr. B. Hasselberg und die Struktur des Wasserstoffs von Dr. A. Grünwald (Wien. Ak. Anzeiger **19**, Oktober 1890). Der Verfasser teilt mit, dass er das genannte Spektrum fast vollständig in 8 „Balmersche Reihen" hat auflösen können. „Unter einer solchen versteht er eine „Reihe von Wellenlängen λ, λ^2 . . . . λn, von welchen mindestens zwei dem zusammengesetzten Wasserstoffspektrum angehören, und für welche die Proportionen $\frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} : \ldots\ldots \frac{1}{\lambda_n} = \left(1 - \frac{4}{3^2}\right) : \left(1 - \frac{4}{4^2}\right) : \ldots\ldots : \left(1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right)$ bestehen, wovon jeder einzelnen Reihe dieser Art je ein Wert der von n unabhängigen Grösse

$$\lambda = \lambda_n \left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right], \quad n = 1, 2, 3, \ldots$$

entspricht."

Hieraus zieht der Verfasser in seiner Weise den Schluss, dass die Molekel, welche das fragliche Spektrum giebt, aus zwei gleichen sekundären Atomen H besteht, von welchen jedes eine geschichtete Struktur besitzt. *W. O.*

---

134. Die Raoultsche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung und ihr Nutzen für die chemische Forschung von F. Bauke (Ehrenvoll anerkannte Preisarbeit der Univ. Berlin. Berlin 1890). Auf 90 Seiten giebt der Verfasser eine Zusammenstellung der Arbeiten auf dem bezeichneten Gebiete, welche zur Übersicht über die schnell angewachsene Litteratur des Gegenstandes ganz wohl brauchbar ist. Zum Schluss (S. 90 u. ff.) teilt er einige Versuche mit, Anilin als Lösungsmittel zu verwenden. Indessen ergab sich, dass durch die freiwillige Oxydation derselben an der Luft der Schmelzpunkt schnell (von — 6·45° bis — 8·5°) sank. Infolge dessen war das Arbeiten einigermassen schwierig. Für Acetophenon, Naphtalin, Benzoësäure, Äthyläther, Benzol, Äthylalkohol, Chloroform, Japankampfer findet der Verfasser normale Werte. Der Befund, dass Schwefel in Anilin der Formel S^2 entspricht, scheint dem Referenten noch der Bestätigung bedürftig. Das weitere Ergebnis, dass dem Wasser in Anilin die Formel H^4O^2 zukommt, welches dem Verfasser rätselhaft erscheint, stimmt gut zu den von Eykman und Walker gefundenen Thatsachen.

Ferner wurden einige Versuche mit Brom gemacht. *W. O.*

135. Über die Messung der Dampfspannungen nach der statischen und dynamischen Methode von G. W. Kahlbaum (Arch. Sc. ph. nat. (3) **24**, 351—360. 1890). Als Ergebniss einer ausgedehnten, gemeinsam mit G. C. Schmidt ausgeführten Arbeit über die Frage, ob beide Methoden zu gleichen oder zu verschiedenen Resultaten führen, spricht sich der Verfasser (übereinstimmend mit Ramsay und Young) für die Gleichheit aus. Parallele Messungen an Wasser und Quecksilber, sowie solche an Isovaleriansäure nach beiden Methoden zeigten innerhalb der Versuchsfehler völlige Übereinstimmung. Gleichzeitig hebt der Verfasser hervor, dass die statische Methode äusserst schwierig auszuführen, und sehr erheblichen Fehlerquellen ausgesetzt sei, und dass alle Vorteile auf Seiten der dynamischen liegen. *W. O.*

---

136. Untersuchungen über geschmolzene Elektrolyte von L. Poincaré (A. ch. ph. (7) **21**, 289—354. 1890). Die Leitfähigkeit geschmolzener Salze wurde durch Anwendung der elektrostatischen Methode unter Benutzung von Silberelektroden ermittelt, welche viel geringere und regelmässigere Polarisationserscheinungen gaben, als solche von Platin. Je nach der Temperatur wurde eine kapillare *U*-Röhre aus Glas mit angesetzten Trichtern benutzt, oder das Salz wurde (bei höheren Temperaturen) in einem grossen Tiegel geschmolzen, in welchem ein senkrechtstehendes Porzellanrohr eingesetzt wurde, welches am unteren Ende, sowie in der Mitte die primären und sekundären Elektroden trug. Die Messungen der Temperatur geschahen bis 450° mit dem Quecksilberthermometer, von da ab mit dem von Le Chatelier angegebenen Thermoelement: reines Platin und Platin mit 10% Rhodium. Die elektromotorische Kraft ist zwischen 500° und 1000° proportional der Temperatur.

Die gefundenen äquivalenten Leitfähigkeiten sind

Salz	Temperatur	Äq. Leitfähigkeit
KNO^3	350	0·0397
$NaNO^3$	350	0·0602
$AgNO^3$	350	0·0539
NH^4NO^3	200	0·0233
KCl	750	0·0813
$NaCl$	750	0·1206
$PbCl^2$	600	0·0526
$CaCl^2$	750	0·0294
KBr	750	0·0794
$NaBr$	750	0·1334
KJ	650	0·0738
NaJ	650	0·1301
$KClO^3$	355	0·0278
$NaClO^3$	265	0·0320

Die Temperaturkoeffizienten sind nicht sehr verschieden. Es ergiebt sich, dass die Salze des Kaliums und Natriums fast dasselbe Verhältnis der Leitfähigkeiten haben, unabhängig vom negativen Jon. Die Leitfähigkeiten des Chlorids, Bromids und Jodids desselben Metalls sind gleich bei gleichen Entfernungen vom Schmelzpunkt.

Die Leitfähigkeit gemengter Salze setzt sich aus der ihrer Bestandteile additiv zusammen.

Geschmolzene Borsäure ist ein sehr schlechter Leiter.

Der zweite Teil der Arbeit enthält Messungen der Polarisation und der thermoelektrischen Kräfte zwischen geschmolzenen Salzen und Metallen. Über dieselben ist schon nach anderen Quellen früher berichtet worden. *W. O.*

---

137. Über eine Methode zur Bestimmung der absoluten Dichte eines Gases von J. Joly (Phil. Mag. (5) **30**, 379—386. 1890). Die Methode besteht darin, dass das Gas in einem starken kupfernen Gefäss unter einem Drucke von 20—30 Atmosphären gewogen wird, worauf man Volum, Druck und Temperatur des aus dem Gefäss in ein anderes von geeigneter Grösse und Beschaffenheit unter Atmosphärendruck übergeführten Gases bestimmt. Auf diese Weise wurde die Dichte der trockenen Luft bei 747·97 mm Druck und 15°70 Temperatur zu 0·0012046 gefunden. Der Verfasser hält nur die letzte Stelle für zweifelhaft.

W. O.

---

138. Über die Beziehung zwischen den Siedepunkten, Molekularvolumen und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten von Orme Masson (Phil. Mag. (5) **30**, 412—423. 1890). Verbindungen derselben Gruppe werden solche Stoffe genannt, welche durch den Austausch von Elementen derselben natürlichen Familie gegen einander entstehen. Für solche Stoffe stellt der Verfasser die Beziehung auf

$$\frac{V_T}{T} = \text{konstant},$$

wo V_T das Molekularvolum beim Siedepunkt T unter gegebenem Druck bedeutet; T ist in absoluter Zählung gerechnet. Kleine Abweichungen sind vorhanden. Für Gase unter gleichem Druck besteht nach den bekannten Gesetzen die gleiche Beziehung, so dass, wie Groshans gefunden hat, das Verhältnis zwischen den Volumen von Flüssigkeit und Dampf das gleiche ist. Die Beziehung wird für organische Verbindungen der Chlor-, Sauerstoff- und Stickstoffgruppe, sowie für eine Anzahl unorganischer Verbindungen nachgewiesen. In homologen Reihen ist die Zunahme der Konstanten annähernd gleich für jedes CH^2. Unter Benutzung einer von Ramsay und Young gegebenen Beziehung, nach welcher bei ähnlichen Stoffen $T\frac{dp}{dT}$ gleich ist, lässt sich aus der Formel

$$\frac{L}{V-v} = T\frac{dp}{dT}$$

die Konstanz von $\frac{L}{V-v}$, und wegen der oben angegebenen Beziehung die Proportion

$$\frac{ML}{T} = \frac{M'L'}{T'}$$

ableiten, wo M das Molekulargewicht ist. Es ist also die molekulare Verdampfungswärme dividiert durch die absolute Temperatur für ähnliche Flüssigkeiten gleich. (Die Beziehung ist früher von Trouton allgemein aufgestellt worden. Ref.) *W. O.*

---

139. Über die Beziehung zwischen den Siedepunkten, Molekularvolumen und chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten von Sydney Young (Phil. Mag. (5) **30**, 423—427. 1890). Im Anschluss an die Arbeit von O. Masson (s. d.

vorhergehende Referat) bemerkt der Verfasser, dass die Beziehungen von van der Waals nicht immer mit der Beobachtung stimmen. Die Verhältnisse $\frac{V}{V'}$ und $\frac{T}{T'} \cdot \frac{p'}{p}$, welche nach van der Waals gleich sein sollten, wenn p und p' korrespondierende Drucke, T und T' die zugehörigen Siedetemperaturen und V und V' die Molekularvolume zweier Flüssigkeiten, letztere bei den Temperaturen T und T' und den Drucken p und p' bedeuten, sind nach den Messungen nicht gleich, sondern für Benzol und Fluorbenzol zwischen 1·340 und 1·073 veränderlich. Eine weitere Vergleichstabelle dieser Verhältnisse zeigt für mehr verwandte Stoffe Übereinstimmung, für entfernter verwandte dagegen Abweichungen bis 17 Prozent.

W. O.

---

140. Über einen allotropischen Zustand des Silbers von A. J. A. Prange (Rec. Pays Bas. **9**, 121—133. 1890). Mit dem von Carey Lea (**4**, 494) entdeckten löslichen Silber stellt der Verfasser einige Versuche an. Zunächst giebt er zur Herstellung derselben ein Rezept (in welchem leider die Angabe über die Menge des Ferrosulfats fehlt) und schildert dann die Eigenschaften des Produktes, welche, wie schon Lea angab, mit denen der Colloidstoffe übereinkommen. Die konzentrierteste Lösung, welche darstellbar war, enthielt $^1/_2$ Prozent Silber. Die Lösungswärme wurde durch Fällung ermittelt und betrug 251 cal. pro Gramm für eine Lösung von 0·05 Prozent, 127 cal. für eine von 0·5 Prozent.

Analysen des Produktes ergaben dasselbe, was Lea gefunden hatte.

W. O.

---

141. Elektromotorische Kräfte an der Grenzfläche chemisch gleicher Salzlösungen von verschiedener Konzentration von F. Paschen (Wied. Ann. **41**, 177—185. 1890). Mittelst der von ihm verbesserten (**6**, 369) Methode der Tropfelektroden bestimmt der Verfasser einige Potentialdifferenzen zwischen verschieden konzentrierten Lösungen. Die nachstehende Tabelle enthält unter p_1 und p_2 die Prozentgehalte, unter Δ die zugehörige Potentialdifferenz.

	p_1	p_2	Δ
$ZnSO^4$	50·6	3·4	0·0386
	45·6	5·7	0·0323
	45·6	17·1	0·0183
	17·1	5·8	0·0080
$CuSO^4$	18·3	2·6	— 0·0594
$Pb(C^2H^3O^2)^2$	37·8	4·5	— 0·0782
KCl	32·5	2·6	0·0921
	1·8	0·15	0·0360
HCl	4·4	1·8	0·0565

Da der Verfasser die Ergebnisse seiner Messungen nicht mit der Theorie von Nernst und der entsprechenden von Planck in Übereinstimmung findet, so bezweifelt er die Gültigkeit derselben. Es wird denjenigen, die von der Gültigkeit dieser Theorie (welche auf anderem Wege ihre experimentelle Bestätigung gefunden haben) überzeugt sind, ihrerseits gestattet sein, die Gültigkeit der vom Verfasser aus seinen Versuchen gezogenen Schlüsse zu bezweifeln. In bezug auf die Schlussbemerkung: „Unterscheiden sich die Lösungsgehalte durch eine gleiche Zahl Moleküle, so

ergiebt KCl sogar eine grössere Kraft, als HCl" ist zu erwähnen, dass, wie der Verfasser aus der von ihm citierten Formel von Nernst ersehen kann, für die elektromotorischen Kräfte der Unterschied der Konzentrationen nicht bestimmend ist, sondern das Verhältnis derselben. *W. O.*

---

142. Eine Metallkontaktpotentialdifferenz von F. Paschen (Wied. Ann. **41**, 186—209. 1890). Um über die Frage nach dem Vorhandensein und der Grösse von Potentialdifferenzen zwischen Metallen Aufschluss zu erhalten, versuchte der Verfasser Tropfelektroden mit Amalgamen in Thätigkeit zu setzen, wobei er mit Zinkamalgam auf grosse Schwierigkeiten stiess, die mit der Annahme, dass die Ausbildung der Doppelschicht im Elektrolyt ausserordentlich schnell erfolge, erklärt werden können. Aus der Diskussion der beobachteten Erscheinungen, deren einzelne Schilderung hier nicht wiederholt werden kann, zieht der Verfasser den Schluss, dass die Potentialdifferenz Zinkamalgam-Quecksilber bei verschiedenen Amalgamen von 0·021 bis 0·156 V beträgt. Pellat hatte 0·5 zu finden geglaubt; die Zukunft wird voraussichtlich auch die ersteren Werte verkleinern. *W. O.*

---

143. Katalytische Spaltung des salpetrigsauren Ammoniaks von O. Loew (Ber. **23**, 3018—3019. 1890). Die Spaltung erfolgt durch Berührung mit Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur. Der Vorgang könnte zur Kontrole einer der Fundamentalzahlen in der Thermochemie des Stickstoffs verwertet werden. *W. O.*

---

144. Über den Einfluss des Krystallwassers auf die elektrische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen von J. Trötsch (Wied. Ann. **41**, 259—287. 1890). Es wurde der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit einer Anzahl Salzlösungen untersucht. Dabei ergab sich der Temperaturkoeffizient wie folgt: $NaCl$ hat zunehmende Koeffizienten. Unter 0°, wo $NaCl + 2H^2O$ auskrystallisieren kann, war keine Änderung der Kurve zu erkennen. KCl hat nahezu konstante Koeffizienten, $KClO^3$ und KNO^3 verhalten sich ähnlich wie $NaCl$, NH^4Cl wie KCl, ohne die erwarteten Unregelmässigkeiten wegen der Dissociation bei höheren Temperaturen zu zeigen. K^2SO^4 und Na^2SO^4 zeigen ganz übereinstimmende Kurven, obwohl ersteres wasserfrei, letzteres wasserhaltig ist. Die Sulfate von Mg, Cu, Zn und Fe verhalten sich sehr übereinstimmend; die Koeffizienten wachsen bis 30° oder 40° und nehmen von dort ab. Der Verfasser nimmt an, dass in der Lösung Hydrate sind, welche bei höherer Temperatur zerfallen, doch ist er nicht darauf eingegangen, wie eine solche Annahme zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen dienen soll. Chlorcalciumlösungen zeigen trotz des in ihnen angenommenen Krystallwassergehaltes keine Abnahme der Koeffizienten. Kupferchloridlösungen verhalten sich wie die der Vitriole; auf die Wiedergabe der hypothetischen Betrachtungen darüber darf verzichtet werden, da sie keine bestimmten Resultate ergeben.

Durch Zusatz von Chlorkalium oder Chlornatrium zu Kupferchlorid tritt der Farbwechsel bei weit niedrigerer Temperatur ein. Die Temperaturkoeffizienten behalten dagegen ihren Gang bei, nur mit abgeschwächten Unterschieden, wie zu erwarten war.

Ebensowenig liess sich ein Einfluss der roten und blauen Farbe bei Kobaltchloridlösungen erkennen. Der Verfasser zieht aus der Gesamtheit seiner Beobachtungen den Schluss, dass das Krystallwasser einen Einfluss auf die Leitfähigkeit habe. Der Referent glaubt aus demselben Material den entgegengesetzten Schluss ziehen zu müssen, und überlässt dem Leser die Entscheidung.

Zum Schluss polemisiert der Verfasser gegen die Dissociationstheorie. Es scheint gegenwärtig, nachdem von ihren Vertretern die verschiedensten Missverständnisse und Irrtümer, welche ihr entgegengestellt worden sind, einer nach dem andern aufgeklärt worden sind, überflüssig, noch ferner die Geduld der Leser dieser Zeitschrift mit der Beantwortung von Einwürfen in Anspruch zu nehmen, deren Erledigung in früheren Abhandlungen enthalten ist, und von einem aufmerksamen Leser denselben entnommen werden kann. *W. O.*

---

145. Optische Notizen. Über die Farbe des Jodes von E. Wiedemann (Wied. Ann. **41**, 298—330. 1890). Eine in den Sitzungsberichten der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen vom Jahre 1887 mitgeteilte Beobachtung, dass die violette Farbe von Jod in Schwefelkohlenstofflösung bei der Abkühlung in einem Gemisch von Äther und fester Kohlensäure braun wird, teilt der Verfasser am angeführten Orte mit, und ergänzt sie durch eine ihm von O. Liebreich mitgeteilte Beobachtung, nach welcher die braunen Lösungen von Jod in Stearinsäure- und Oxalsäure-Äthyläther beim Erwärmen auf 80° violett werden.

Der Verfasser bringt die Farbänderungen mit der Existenz grösserer oder kleinerer Molekularkomplexe in Zusammenhang. Indessen sind die gegenteiligen Resultate von Beckmann (diese Zeitschr. **5**, 76. 1890) neuerdings von Hertz (ib. **6**, 358. 1890) auf anderem Wege bestätigt worden, so dass sie nicht in Zweifel gezogen werden können. *W. O.*

---

146. Über die Zirkularpolarisation einiger Tartrate von J. H. Long (Amer. Journ. of Sc. **40**, 275—283. 1890). Wenn Lösungen von Brechweinstein mit Natriumkarbonat versetzt werden, so geht die hohe Drehung derselben stark herunter; der Winkel, der bei einer fünfprozentigen Lösung von Brechweinstein im 40 cm-Rohr 25°17 betrug, ging durch 2 Prozent Soda bis auf 3°30 herunter. Dabei ist die unmittelbar nach der Vermischung beobachtete Drehung nicht konstant, sondern nimmt langsam ab, auch wenn die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Zur Erklärung dieser Erscheinungen diskutiert der Verfasser einige mögliche Reaktionen zwischen den beiden Stoffen.

Ähnlich, nur schwächer, wirken Acetate und Phosphate; der Verfasser nimmt auch hier die Bildung entsprechender Antimonylsalze an, die sich langsam zersetzen. *W. O.*

Bücherschau.

Krystallographisch-chemische Tabellen von Dr. A. Fock, Leipzig, Wilhelm Engelmann 1890. VI und 94 Seiten. Preis: ℳ 4. —.

Die vorliegenden Tabellen enthalten eine Zusammenstellung der krystallographischen Konstanten der wichtigsten in dieser Hinsicht untersuchten chemischen Verbindungen, sowohl des anorganischen wie des organischen Gebietes. Da bei der Anordnung überall die annalogen, isomorphen oder krystallographisch verwandten Stoffe zusammengestellt worden sind, so gewähren diese Tabellen einen sehr schätzenswerten Überblick der vorhandenen krystallographischen Beziehungen.

W. O.

Grundzüge der theoretischen Chemie von Lothar Meyer. Leipzig, Breitkopf und Härtel 1890, XI und 206 Seiten. Preis: ℳ 4.—.

Der berühmte Verfasser kehrt mit dem gegenwärtigen Buche, was Umfang und Plan anlangt, zu dem Zweck zurück, der ihm vor fast 30 Jahren bei der ersten Auflage seiner so einflussreich gewordenen „Modernen Theorien“ vorgeschwebt hat: weiteren Kreisen wissenschaftlicher Männer einen allgemeinen, das Wesentliche betonenden, philosophischen Überblick des rationellen Teiles der Chemie zu vermitteln. Der Referent kann nicht umhin, seiner Freude darüber Ausdruck zu geben, dass er nach Ausweis der Vorrede einen kleinen Anteil daran gehabt hat, dass der Verfasser das Werk herauszugeben sich entschlossen hat, des lebhaftesten Interesses jedes Naturforschers an demselben durfte er freilich von vornherein versichert sein.

Eine weitere grosse Genugthuung ist dem Referenten dadurch geworden, dass der Verfasser sich ohne Rückhalt auf den Boden der Dissociationstheorie von Arrhenius stellt, und ihre Anwendung durch manche Bemerkung fördert. Es wird dieser Umstand sicher manchem noch Zweifelnden die Entscheidung erleichtern und ihn ermutigen, sich mit diesem so überaus förderlichen Hilfsmittel der Forschung vertraut zu machen.

Auf die Einzelheiten des Buches einzugehen, ist hier nicht der Ort, wenn auch ein orthodoxer „Jonier“ nicht immer mit den Ausführungen des Verfassers einverstanden sein wird. Dem Umstande, dass das Buch, wie der Verfasser berichtet, wesentlich aus dem Gedächtnis geschrieben worden ist, dürfte auch die geringe Berücksichtigung, welche der Verfasser den Entdeckungen van't Hoffs in der Lehre von den Lösungen widerfahren lässt, zuzuschreiben sein. Im übrigen bedarf es einer Empfehlung des Werkes gegenüber den Lesern der Zeitschrift nicht.

W. O.

Physikalische Krystallographie von Th. Liebisch. Leipzig, Veit & Co., 1891, VIII und 614 Seiten. Preis: ℳ 25.—.

Von dem gleichnamigen Werk P. Groths unterscheidet sich das vorliegende Buch wesentlich nach Inhalt und Zweck. Während jenes zur Einführung in das Studium der physikalischen Krystallographie, also für die Hand des Anfängers

bestimmt ist, bringt das Buch von Liebisch die letzten Fortschritte auf dem Gebiet zu wissenschaftlich abgeschlossener Darstellung. Es stellt demgemäss an den Leser ziemlich erhebliche Anforderungen, denn es bringt nicht nur Vorhandenes in sachgemässer Zusammenfassung, sondern ist in der systematischen Durcharbeitung der einzelnen Probleme der physikalischen Krystallographie eine selbstständige wissenschaftliche Leistung von hoher Bedeutung.

Am wichtigsten von dem reichen Inhalt scheint dem Referenten die der Darstellung überall zu Grunde gelegte konsequente Durchführung des Symmetrieprinzipes, welche eine vielfach veränderte Auffassung der krystallographischen Verhältnisse notwendig macht. In dieser Richtung wird das Werk wohl für die nächste Zeit massgebend werden. Der Inhalt erstreckt sich über die thermische Ausdehnung, die Wärmeleitung, Elektrizitätsleitung, magnetische Induktion, dielektrische Polarisation, Pyro- und Piezoelektrizität, die optischen Eigenschaften. Es folgt ein wichtiges Kapitel über die elastischen Eigenschaften der Krystalle, welches vielfach Neues bringt, und den Schluss macht eine Darlegung der gegenseitigen Beziehungen dieser Eigenschaften. Die angehängten Tafeln, optische Interferenzerscheinungen nach photographischen Aufnahmen darstellend, sind eine besondere Zierde des Werkes. *W. O.*

Leitfaden für die Darstellung chemischer Präparate von Dr. H. Amsel. Stuttgart, E. Ulmer 1891, VIII und 120 Seiten. Preis: ℳ 2.—.

Das Erscheinen des vorliegenden Werkchens motiviert der Verfasser mit einem „notorisch vorhandenen Bedürfnisse". Nachdem die dem gleichen Zweck entsprechenden Bücher von G. Fischer und von Levy in mehreren Auflagen erschienen sind, kann sich der Referent von dem Vorhandensein eines Bedürfnisses nach weiteren Schriften analogen Inhaltes kaum überzeugen.

Bei der Durchsicht des Inhaltes liess sich nichts erkennen, was dem „Leitfaden" einen Vorzug vor den genannten Werken gäbe. Unter den beschriebenen Präparaten und Methoden sind die im Berliner Universitätslaboratorium üblichen besonders bevorzugt. Doch scheint der Verfasser wenig Acht auf eine systematische Auswahl gegeben zu haben; so fehlt beispielsweise die Operation der Sulfurierung ganz. Dafür wird die übereinstimmende Darstellung des Athylmercaptans und des Methylmercaptans in zwei gesonderten Paragraphen beschrieben.
W. O.

Naturwissenschaftliche Anwendungen der Integralrechnung von Dr. A. Fuhrmann. Berlin, Ernst & Korn 1890. XI und 218 Seiten. Preis: ℳ 5.50.

Als zweiter Band des früher (2, 863. 1888) angekündigten Unternehmens, den Studierenden der Naturwissenschaften die Erwerbung der nötigen mathematischen Fertigkeit durch eine Sammlung entsprechender Aufgaben gleichzeitig leichter und ergiebiger zu machen, erscheint nunmehr die Integralrechnung. Die allgemeinen Bemerkungen, mit denen der Referent seinerzeit die überaus dankenswerte Arbeit begrüsste, gelten in gleicher Weise für diesen zweiten Band; auch hier wird durch die Anführung einiger Aufgaben aus der Chemie, speziell aus der Lehre von den Reaktionsgeschwindigkeiten, dem Chemiker besondere Anregung geboten. Der Inhalt des Bandes erscheint passend und sachgemäss gewählt; wenn dem Referenten ein Wunsch übrig blieb, so war es der, den § 62,

welcher die überaus wichtige Differentialgleichung der Strömung bringt, weiter ausgebaut und die zahlreichen und interessanten Anwendungen derselben, z. B. auf die Diffusion, angedeutet zu sehen.

Der Verfasser spricht den besonderen Wunsch aus, dass die Studierenden der Chemie sein Werk fleissig benutzen mögen. In der That ist, wie der Ref. aus Erfahrung weiss, in der gegenwärtigen Generation derselben vielfach ein sehr erfreuliches Streben nach Erwerbung von Kenntnissen der höheren Mathematik vorhanden, und es ist Pflicht derjenigen, die es angeht, diesem Streben in jeder Weise entgegenzukommen. Das vorliegende Werk ist dazu in bester Weise dienlich.

W. O.

Chemical Arithmetic, Part I., by W. Dittmar. Glasgow, W. Hodge and Co. 1890. XVI und 175 pag.

Dieses sehr brauchbare Buch enthält auf starkem Papier eine Anzahl von Tabellen, wie sie dem Chemiker im Laboratorium nötig und nützlich sind: Atomgewichte, 3-, 4- und 5-stellige Logarithmen, Verhältnisse rationaler Zahlen in Dezimalbrüchen zur Erleichterung der Berechnung der chemischen Formeln aus den Ergebnissen der Analyse, Reciproken, Formelgewichte, spezifische Gewichte von Lösungen, Korrektionstabellen für Wägungen, gasometrische Tabellen und noch manches andere.

Wenn auch ähnliches in weit verbreiteten Werken, z. B. dem Chemiker-Kalender geboten wird, so muss doch betont werden, dass das vorliegende Hilfsbuch in vieler Beziehung Neues und Gutes bietet. Die praktischen Einrichtungen, welche die Benutzung der fünfstelligen Logarithmentafel ganz wesentlich erleichtern, verdienen besonders hervorgehoben und — nachgeahmt zu werden. Der Verf. hat, wie er in der Vorrede mitteilt, so gut wie alle mitgeteilten Tabellen selbstständig bearbeitet, und demgemäss findet man in dem Buche eine Menge Nachweise und Hilfsmittel, welche anderweit nicht vorhanden und von erheblichem praktischem Werte sind.

W. O.

Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson. Ersten Bandes erste Hälfte. Leipzig, Veit & Co. 1891. 336 Seiten. Preis: ℳ 7. 50.

Es ist stets mit Freude zu begrüssen, wenn Forscher, welche sich auf dem Boden der experimentellen Wissenschaft einen so hohen Rang erworben haben, wie V. Meyer, sich entschliessen, die Summe ihrer Erfahrungen aus Laboratorium und Hörsaal in einem zum allgemeinen Unterricht bestimmten Lehrbuch niederzulegen. Denn das „Lehrbuchschreiben" stand und steht wohl noch heute unter den Männern, die in der Forschung Hervorragendes leisten, meist nicht in besonders gutem Rufe; die Zeit, welche dem Laboratorium entzogen werden muss, um sie am Schreibtisch zu verbringen, scheint dem verschwendet, dem jeder am Arbeitstisch verbrachte Tag einen Schritt vorwärts in das Unbekannte bedeutet.

So ist es gekommen, dass nachdem die neuere Entwicklung der organischen Chemie durch ausführliche Lehrbücher der führenden Forscher, Liebig, Gerhardt, Kekulé, Erlenmeyer u. A. eingeleitet war, während der späteren Periode ruhigerer Entwicklung nur wenige der Meister der Forschung sich um die

Lehre durch Abfassung entsprechender Werke bemühten. So Tüchtiges daher auf dem Gebiete der chemischen Lehrbücher auch in unserer Zeit geleistet worden ist, so fehlt diesen an sich sehr brauchbaren Werken doch der individuelle Zug, welcher jenen Büchern eigen war, und welcher in so wirksamer Weise den Studierenden anregte.

Es ist nicht zu zweifeln, dass das besprochene Werk, von dem die erste der vier Lieferungen dem Referenten vorliegt, dieses Vorzuges teilhaftig sein wird. Ist auch in unserer Zeit in der organischen Chemie nicht eine alte Lehre zu vernichten, um neuen Anschauungen die Bahn frei zu machen, und schliesst sich daher der Inhalt des Werkes dem Gebräuchlichen in der Hauptsache an, so hat sich dem Referenten bei der Durchsicht des vorliegenden Teiles genug Individuelles und Eigentümliches wahrnehmbar gemacht, um das Obengesagte zu rechtfertigen.

Für den Physiko-Chemiker von besonderem Interesse ist das Kapitel über die Bestimmung des Molekulargewichts, wo den neuesten Fortschritten auf diesem Gebiet voll Rechnung getragen wird. In dem folgenden Kapitel über die Bestimmung der Konstitution organischer Verbindungen finden sich ebenso die neuesten räumlichen Anschauungen dargelegt. Der Teil, welcher von den Operationen handelt, enthält, wie zu erwarten war, mancherlei originale und praktische Winke, und wird, da es an einem zeitgemässen Handbuch der chemischen Laboratoriumstechnik noch fehlt, vielen besonders willkommen sein. *W. O.*

Autoren-Register zu Band V und VI.

R. bedeutet Referat.

Alexejew, P. u. E. Werner, Neutralisationswärme einiger aromatischer Verbindungen. *R.* V. 92.
Amagat, E. H., Änderung der Elastizität des Glases mit der Temperatur. *R.* VI. 375.
Amat, L., Kalorimetrische Untersuchung des Natriumphosphits und Natriumpyrophosphits. *R.* V. 277.
Amsel, H., Leitfaden für die Darstellung chemischer Präparate. *R.* VI. 600.
André, siehe Berthelot.
Arons, L., Beobachtungen an elektrisch polarisierten Platinspiegeln. *R.* VI. 287.
Arrhenius, S., Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten. V. 1.
Ashe, J., Urelement. *R.* V. 286.

Bachmatjew, Entladung von Gasen. *R.* V. 93.
Bader, R., Affinitätsgrössen organischer Säuren. VI. 289.
Bamberger, E., Theorie sechsgliedriger Ringsysteme. *R.* VI. 285.
Barbier, Ph. u. L. Roux, Dispersion wässeriger Lösungen. *R.* VI. 84.
— — Dispersion von Salzlösungen. *R.* VI. 84.
— — Dispersion der organischen Verbindungen. *R.* VI. 374; *R.* VI. 377; *R.* VI. 378.
Barus, C., Änderung der Zähigkeit beim Übergang vom flüssigen zum festen Zustande. *R.* V. 610.
— Thermo-electric Measurement of high Temperatures. *R.* V. 615.
— Volum der Flüssigkeiten und seine Beziehung zu Druck und Temperatur. *R.* VI. 380.
Bauke, F., Raoultsche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung. *R.* VI. 593.
Bechhold, J., s. A. Velde.
— Lösungsenergie auf der Oberfläche von Flüssigkeiten. V. 68.
Becke, F., Krystallform des Traubenzuckers und optisch aktiver Substanzen. *R.* V. 270.
— Tetartoëdrie des Dolomits. *R.* V. 270.
Beckenkamp, J., Symmetrie der Krystalle. *R.* V. 269.
Beckmann, E., Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode. VI. 437.
Beckmann, E., Molekulargrösse des Jods, Phosphors und Schwefels. V. 76.
Becquerel, H., Bemerkungen zu Poincarés galvanischen Elementen mit geschmolzenen Salzen. *R.* VI. 83.
Behrend, R., Stereochemie stickstoffhaltiger Körper. *R.* V. 611.
Le Bel, J. A., Substitutionsabkömmlinge des Chlorammoniums. *R.* V. 276.
Bellati, M. u. S. Lussana, Dichte und Oberflächenspannung der Lösungen von Kohlendioxyd und Stickstoffoxydul *R.* V. 281.
— — Okklusion d. Wasserstoffs. *R.* V. 282.
— — Spezifische u. Umwandlungswärme der Sulfide und Selenide des Silbers und Kupfers. *R.* V. 282.
Bender, C., Brechungsexponenten normaler Salzlösungen. R. V. 283.
v. Berchem, P. u. C. Ludwig, Gleichgewichtszustand d. Konzentration verschiedener Temperaturen. *R.* V. 274.
Berget, A., Leitfähigkeit der Metalle. *R.* V. 274.
Berthelot, D., Leitfähigkeit des Phenols u. d. Oxybenzoësäuren. *R.* VI. 86.
— — d. Verbindungen des Ammoniaks und Anilins mit den Oxybenzoësäuren. *R.* VI. 374.
— Teilungen von Säuren m. komplexer Funktion. *R.* V. 271.
— Tierische Wärme. *R.* V. 271.
— Verwandtschaften der Asparaginsäure. *R.* V. 272.
Berthelot, M., Beständigkeit der Salze. *R.* VI. 377.
— Gleichgewicht und gegenseitige Verdrängung d. flüchtigen Basen. *R.* VI. 378.
— Isomere Inosite. *R.* VI. 375.
— Verdrängungen zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen. *R.* VI. 93.
— u. André, Bildungswärme und Reaktionen des Hydroxylamins. *R.* VI. 87.
— — Verbrennungswärme der wichtigsten Stickstoffverbindungen. *R.* VI. 374.
— u. Engel, Thermische Untersuchungen über die allotropischen Zustände des Arsens. *R.* VI. 84.
— u. Fogh, Bildungswärme einiger Amide. *R.* VI. 377.

Berthelot, M. u. Matignon, Untersuchungen über einige Zuckerarten. *R.* VI. 376.
— — Verbrennungswärme einiger schwefelhaltiger Verbindungen. *R.* VI. 376.
Bethmann, H. G., Affinitätsgrössen organischer Säuren. V. 385.
Bindel, V., Spezifische Gewichte u. Wärmen, Lösungswärmen übersättigter Salzlösungen. *R.* VI. 379.
Bischoff, C. A., Aufhebung der freien Drehbarkeit von Kohlenstoffatomen. *R.* V. 611.
— u. P. Walden, Physikalische Konstanten der substituierten Äthenyltricarbonsäureester. *R.* V. 612.
Blake, J., Biologische Wirkung und optische Eigenschaften. V. 217.
Le Blanc, M., Kenntnis der Amalgame. V. 467.
— u. A. A. Noyes, Vermehrte Löslichkeit, Anwendung der Gefrierpunktsbestimmungen zur Ermittelung der Vorgänge in Lösung. VI. 385.
Blümcke, A., Empirische und theoretische Isothermen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen. VI. 407.
— Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges. VI. 153.
Boguski, J. J., Leitungsfähigkeit des Stickstofftetroxyds. V. 69.
Boltzmann, L., Osmotischer Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie. VI. 474.
Brögger, W. C., Morphotropische Beziehungen. *R.* VI. 593.
Brown, C., Synthese von Dicarbonsäure. *R.* VI. 190.
Brückner, C., s. W. Hecht.
— H., Reibung von Salzlösungen. *R.* VI. 365.
Bruhns, W., s. W. Muthmann.
Buchkremer, L., Volumänderung und Brechungsvermögen beim Mischen von zwei Flüssigkeiten. VI. 161.
Bügelmann, G., Dimorphismus des Baryts. *R.* VI. 366.
— Katalytische Erscheinung. *R.* VI. 366.
Bühler, W., Zwei Materien mit drei Fundamentalgesetzen nebst einer Theorie der Atome. *R.* V. 288.
Bunge, N. A., Elektrolyse fetter Säuren. *R.* V. 192.
Burton, W. M. u. L. D. Vorce, Atomgewicht des Magnetismus. *R.* VI. 362.

Carnelley, Th., Ausdruck des periodischen Gesetzes. *R.* V. 91.
Chaperon, Mechanisches Bild der thermodynamischen Erscheinungen. *R.* V. 272.
Charbot, P., Drehvermögen des Kampfers. *R.* VI. 378.
Charpy, G., siehe H. Gautier.
— Dampfdrucke von Lösungen. *R.* VI. 376.
Le Chatelier, Gleichgewicht der Verteilung des Wasserstoffs zwischen Chlor und Sauerstoff. *R.* V. 85.
Chesneau, G., Teilung des Schwefelwasserstoffs zwischen den Metallen zweier gelöster Salze. *R.* VI. 378.
Chrustschow, Gegenseitige Verdrängung der Säuren. *R.* VI. 89.
Ciamician, G., Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissociation. VI. 403.
Classen, A., Atomgewicht des Wismuts. *R.* VI. 96.
Colley, R., Gesetz der grössten Arbeit und freiwillige endothermische Prozesse. V. 242.
Colson, A., Anwendung der Thermochemie. *R.* V. 85.
— Gesetze von Berthollet. *R.* VI. 376.
— Reaktionen der Salze der Alkaloide. *R.* VI. 378.
Conrad, M., siehe W. Hecht.
Cooke, J. P., Bestimmung von Gasdichten. *R.* V. 84.
Costa, T., Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei aromatischen Verbindungen. *R.* V. 280.
— Molekulargewicht und Refraktionsvermögen des Schwefeldichlorids. *R.* VI. 286.
Crookes, W., Anwendung des Spektroskops. *R.* V. 88.
Curie, P., Aperiodische Präzisionswage. *R.* V. 611.

Demuth, R. u. V. Meyer, Dampfdichte. *R.* V. 267.
Deslandres, H., Fundamentale Eigenschaften der Spektra. *R.* VI. 87.
van Deventer, Ch. M., s. Reicher, L. Th.
— u. L. Th. Reicher, Salzbildung in alkoholischer Lösung. V. 177.
Dieffenbach, O., Verbrennungswärme und Konstitution organischer Verbindungen. V. 566.
Dittmar, W., Chemical Arithmetic. *R.* VI. 601.
— Zusammensetzung d. Wassers. *R.* V. 383.
Doumer, E., Brechungsvermögen der Doppelsalze in Lösung. *R.* V. 275.
— — einfachen Salze in Lösung. *R.* V. 275.
— Molekulares Brechungsvermögen gelöster Salze. *R.* VI. 374.

Doyer, J. W., Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten. VI. 481.
Dragoumis, E. J., Ausdehnung von Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen. VI. 281.
Drude, P., Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes. *R.* VI. 590.

Eder, J. M., Ausführlicheres Handbuch der Photographie. *R.* VI. 384.
Emden, R., Dampfspannungen wässeriger Salzlösungen. *R.* V. 89.
Engel, s. Berthelot.
Engler, C., Stein der Weisen. *R.* V. 192.
Enright, J., Elektrizitätserregung zwischen Gasen und Flüssigkeiten. *R.* V. 91.
v. Escherich, G. u. H. E. Weyr, Monatshefte für Mathematik u. Physik. *R.* V. 95.
Étard, A., Gegenseitiger Ersatz der Salze in gemengten Lösungen. *R.* V. 276.
Exner, F. u. J. Tuma, Tropfelelektroden. *R.* V. 273.
Eykman, J. F., Bestimmung der Dampfdichte bei geringem Druck. *R.* V. 191.
— Refraktion von Allyl- und Propenylbenzolderivate. *R.* VI. 91.

Fick, A., Druck im Inneren der Flüssigkeiten. V. 526.
Fischer, E., Optische Isomeren des Traubenzuckers, der Glucon- und Zuckersäure. *R.* VI. 382.
Fleischl v. Marxow, E., Monochromatisches Licht. *R.* V. 88.
Fock, A., Krystallographisch-chemische Tabellen. *R.* VI. 599.
Fogh, J., siehe Berthelot.
— Bildung des Bleithiosulfats. *R.* VI. 84.
— Doppelverbindungen des Natrium- u. Bleithiosulfats. *R.* VI. 85.
— Metallische Hyposulfite. *R.* VI. 380.
— Wirkung des Natriumthiosulfats auf Silbersalze. *R.* VI. 85.
— Zersetzung des Bleithiosulfats durch die Wärme. *R.* VI. 85.
Fuhrmann, A., Naturwissenschaftliche Anwendungen d. Integralrechnung. *R.* VI. 600.
Fulda, H., Sulfurierung des Chinolins u. des Phenols. VI. 490.

Galitzine, B., Daltonsches Gesetz. *R.* VI. 92.
Gartenmeister, R., Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen u. ihre Beziehung z. chemischen Konstitution. VI. 524.
Gautier, H. u. G. Charpy, Zustand des Jods in Lösungen. *R.* V. 277.
Gill, J., Wärmewirkungen des elektrischen Stromes an der Grenze zwischen Metallen und Flüssigkeiten. *R.* VI. 288.
Gockel, A., Veränderlichkeit galvanischer Elemente mit der Temperatur. *R.* VI. 90.
Goldstein, M., Steighöhen der Lösungen in Kapillarröhren. V. 233.
Gouré de Villemontée, G., Potentialdifferenz bei der Berührung eines Metalls u. einer Flüssigkeit *R.* V. 270.
Graetz, L., Elektrizitätsleitung fester u. geschmolzener Salze. *R.* VI. 286.
Grimaldi, G. P., Galvanomagnetischer Strom im Wismut. *R.* VI. 286.
Grünwald, A., Zweites od. zusammengesetztes Wasserstoffspektrum u. Struktur des Wasserstoffs. *R.* VI. 593.
Guillaume, Ch. E., Theorie der Lösungen. *R.* V. 284.
— Thermométrie de précision. *R.* V. 615,
Guldberg, C. M., Gesetze der Molekularvolumina u. der Siedepunkte. V. 374.
Guye, Ph. A., Einfluss der chemischen Konstitution auf das Drehvermögen. *R.* VI. 86.
— Konstante *b* der Gleichung von van der Waals. *R.* VI. 371.
— Kritischer Koeffizient und Molekularkonstitution der Stoffe beim kritischen Punkt. *R.* VI. 372.
— Molekulargewicht beim kritischen Punkt. *R.* VI. 374.
— Molekularzustand der Stoffe beim kritischen Punkt. *R.* V. 275.
— Theorien von van der Waals. *R.* V. 269.

Hallock, Fliessen fester Körper. *R.* VI. 94.
Hallwachs, W., Luftelektrische Erregung. *R.* VI. 96.
Hamburger, H. J., Isotonische Koeffizienten und rote Blutkörperchen. VI. 319.
Hecht, W., M. Conrad u. C. Brückner, Bestimmung von Affinitätskoeffizienten. 4. Abhandlung. V. 289.
Heilborn, E., Kritische Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Konstitution. VI. 578.
v. Helmholtz, R. u. F. Richarz, Einwirkung chemischer und elektrischer Prozesse auf den Dampfstrahl. *R.* VI. 373.
Hempel, W., Gasanalytische Methoden. *R.* V. 287.
Henry, L., Flüchtigkeit der Kohlenstoffverbindungen. *R.* VI. 379.

Hertz, J., Molekulargrösse von Schwefel, Phosphor und Jod in Lösungen. VI. 358.
Heycock, C. T. u. F. A. Neville, Einfluss der Metalle auf den Erstarrungspunkt des Natriums. *R.* V. 93.
— — Molekulargewichte der Metalle. *R.* VI. 190.
Himstedt, F., Elektromagnetische Wirkung der elektrischen Konvektion. *R.* V. 87.
Hitchcock, R., Wirkung des Lichts auf Chlorsilber. *R.* V. 191.
van't Hoff, J. H., Feste Lösungen u. Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern. V. 322.
— Wesen des osmotischen Drucks. V. 174.
Horstmann, A., Beteiligung fester Körper an dem chemischen Gleichgewicht. VI. 1.
Hüfner, G., Dissociation des Oxyhämoglobins. *R.* V. 86.

Jacobson, P., siehe V. Meyer.
Januschke, H., Gesetze des Oberflächendrucks und der Oberflächenspannung. *R.* VI. 379.
Joannis, A., Bildungswärme des Kalammoniums und Natrammoniums. *R.* V. 278.
— Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak. *R.* V. 278.
— Verbindungen des Kaliums und Natriums mit Ammoniak. *R.* V. 277.
Joly, A., Chlorosalze und Atomgewicht des Iridiums. *R.* VI. 375.
Joly, J., Absolute Dichte eines Gases. *R.* VI. 595.
Jörgensen, S. M., Konstitution der Kobaltbasen. *R.* VI. 362.
Julius, W. H., Strahlung verbrannter Gase. *R.* V. 267.

Kahlbaum, G. W., Messung der Dampfspannungen nach der statischen und dynamischen Methode. *R.* VI. 594.
Kanonnikow, A., Spezifische Drehung d. Weinsäure u. ihrer Salze. *R.* VI. 88.
— J. J., Drehungs- und Brechungsvermögen chemischer Verbindungen. *R.* VI. 87.
Karsten, G., Internationale General-Konferenz für Mass und Gewicht. *R.* V. 612.
Kehrmann, F., Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Prozess. *R.* VI. 192.
Keiser, E. H., Synthese der Fumarsäure. *R.* VI. 96.
Kistiakowsky, W., Lösungen von Doppelsalzen. VI. 97.
Kleber, A., s. F. Stohmann.
v. Klobukow, N., Kryoskopisches Verhalten synthetischer Zuckerarten. V. 28.
— Lösungsenergie von Flüssigkeiten. V. 180.
Krannhals, E., Elektrische Leitungsfähigkeit einiger Lösungen. V. 250.
Krause, A. u. V. Meyer, Dampfdichtebestimmung. VI. 5.
Krüss, H., Spektralapparat. *R.* V. 285.
Küster, Fr. W., Einschränkung des Raoultschen Gesetzes. V. 601.
— Schmelzpunkt isomorpher Mischungen. V. 601.

Langbein, H., s. F. Stohmann.
Lasarewa, P., Gegenseitige Verdrängung der Haloide. *R.* VI. 89.
— Verdrängung des Wasserstoffs durch Haloide. *R.* VI. 89.
Lehmann, O., Dimorphie von Blei. *R.* V. 286.
— Struktur krystallinischer Flüssigkeiten. V. 427.
— Tropfbarflüssige Krystalle. *R.* VI. 192.
— Verbesserungen des Krystallisationsmikroskops. *R.* VI. 285.
— Wandern der Jonen. *R.* V. 89.
— Zwillingsbildung beim Chlorbaryum. *R.* V. 285.
Lepsius, B., Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf gasförmige Körper. *R.* VI. 90.
Lescoeur, H., Dissociation der Salzhydrate. *R.* VI. 93.
— Dissociationsdruck. *R.* V. 279.
Liebermann, C., Isozimmtsäure. *R.* V. 268.
Liebisch, Th., Physikalische Krystallographie. *R.* VI. 599.
— Thermoelektrische Ströme in Krystallen. *R.* VI. 191.
Liebreich, O., Toter Raum bei chemischen Reaktionen. V. 529.
v. Lippmann, E. O., Geschichte des Zuckers. *R.* V. 614.
Lloyd, E. J., Osmotischer Druck. *R.* V. 383.
Loew, O., Katalytische Spaltung des salpetrigsauren Ammoniaks. *R.* VI. 597.
Long, J. H., Zirkularpolarisation einiger Tartrate. *R.* VI. 598.
Loschmidt, J., Stereochemische Studien I *R.* V. 611.
Löwenherz, R., Molekularrefraktion der Nitrate. *R.* VI. 382.
— Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen. VI. 552.

Löwenthal, V., siehe A. Velde.
Ludwig, C., siehe v. P. Berchem.
Lunge, G., Gasvolumeter. *R.* V. 612.
Lussana, S., siehe M. Bellati.

Magnanini, G., Elektromotorische Kräfte von Metallen in verschiedenen Elektrolyten. *R.* VI. 371.
— Verhalten des Mannits gegen Borsäure. VI. 58.
Mallet, J. W., Atomgewicht des Goldes. *R.* VI. 362.
Marsh, J. E., Wirkung der Säuren auf Lackmus. *R.* V. 609.
Massol, G., Malonate des Lithiums. *R.* VI. 378.
Masson, O., Siedepunkte, Molekularvolume u. chemische Zusammensetzung der Flüssigkeiten. *R.* VI. 595.
Mathias, M. E., Latente Wärme der verflüssigten Gase. *R.* VI. 380.
Matignon, C., siehe Berthelot.
— Bildungswärme der Harnsäure. *R.* VI. 376.
Mebius, C. A., Elektrische Funken und eine Flamme. *R.* V. 87.
Menschutkin, N., Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der Amine. VI. 41.
— u. M. Wassilieff, Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine. V. 589.
Meyer, L., Grundzüge der theoretischen Chemie. *R.* VI. 599.
— Wesen des osmotischen Druckes. V. 23.
Meyer, V., siehe R. Demuth.
— — siehe A. Krause.
— — Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung. *R.* V. 612.
— u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. I. 1. *R.* VI. 601.
Meyerhoffer, W., Die gesättigten Lösungen der Verbindungen von Cuprichlorid mit Kaliumchlorid. V. 97.
Miethe, A., Aktinometrie. *R.* VI. 95.
Moissan, H., Darstellung und Dichte des Fluors. *R.* V. 274.
Moutier, J., Verbindungen der Alkalimetalle mit Ammoniak. *R.* VI. 84.
Mügge, O., Zwillingsbildung durch Druck. *R.* V. 86.
Müller, J. A., Dissociation in Lösungen. *R.* VI. 86.
Müller-Erzbach, W., Verdampfung als Mittel der Wärmemessung. *R.* VI. 190.
Muthmann, W., u. W. Bruhns, Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. *R.* V. 269.

Nasini, R., Analogie zwischen der Materie im gasförmigen Zustande u. in verdünnten Lösungen. *R.* VI. 368.
Nasini, R., Brechungsvermögen organischer Verbindungen. *R.* V. 281.
— Natur d. osmotischen Druckes. *R.* VI. 190.
Natanson, L., Charakteristische Temperaturen, Drucke und Volume. *R.* V. 270.
— Zustandsgleichungen der Gase. *R.* V. 273.
Naumann, A., Stereochemisch-mechanische Betrachtungen. *R.* V. 611.
Nernst, W., Neues Prinzip der Molekulargewichtsbestimmung. VI. 16.
— Neue Verwendung des Gefrierapparates zur Molekulargewichtsbestimmung. VI. 573.
— Osmotischer Versuch. VI. 37.
Neumann, G., siehe F. Streintz.
Neville, F. A., siehe C. T. Heycock.
Noyes, A. A., siehe M. Le Blanc.
— Abweichungen von den Gasgesetzen in Lösungen. V. 53.
— Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit v. dissociierten Körpern. VI. 241.
Noyes, W. A., Atomgewicht des Sauerstoffs. *R.* VI. 364.

Osmond, F., Wirkung fremder Stoffe im Stahl und Eisen. *R.* VI. 83.
Ossipoff, J., Hydration des Maleïnsäureanhydrids. *R.* VI. 85.
— Verbrennungswärmen einiger organischer Isomeren. *R.* VI. 93.
Ostwald, W., Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände. VI. 71.
— Klassiker der exakten Wissenschaften. *R.* V. 613.

Paschen, F., Elektromotorische Kräfte an Salzlösungen von verschiedener Konzentration. *R.* VI. 596.
— Lösung des Problems der Tropfelektroden. *R.* VI. 369.
— Metallkontaktpotentialdifferenz. *R.* VI. 597.
— Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber. *R.* VI. 92.
— Oberflächenspannung und Polarisation. *R.* V. 279.
Paternò, E., Anwendbarkeit des Benzols zu kryoskopischen Untersuchungen. *R.* V. 94.
Patridge, A., Atomgewicht von Kadmium. *R.* VI. 592.
Pedler, A., Wirkung von Chlor auf Wasser im Licht. *R.* VI. 367.
Pellat, H., Potentialdifferenz zwischen Elektroden und Elektrolyten. *R.* VI. 94.
Perkin, W. H., Magnetische Drehung. *R.* V. 287.
Petersen, E., Neutralisation des Aluminium- und Berylliumfluorids. V. 259.

von der Pfordten, O., Nomenklatur der anorganischen Verbindungen. *R.* V. 267.
Pickering, Sp. U., Erstarrungspunkte von Lösungen. *R.* V. 384.
— Gefrierpunkte v. Lösungen. *R.* V. 383.
— Natur der Lösung. *R.* VI. 95.
— Natur der Lösungen. *R.* VI. 190.
— Neue Form d. Kalorimeters. *R.* V. 286.
— Tetrahydrat der Schwefelsäure. *R.* V. 383.
— Theorie des osmotischen Druckes. *R.* VI. 367,
— Vermeintliche Alkoholhydrate. VI. 10.
Pigeon, L., Bildungswärme des Platintetrachlorids. *R.* V. 274.
Planck, M., Erregung von Elektrizität u. Wärme in Elektrolyten. *R.* V. 609.
— Osmotischer Druck. VI. 187.
— Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte. *R.* VI. 287.
Plessner, P., Abhängigkeit des Magnetismus von der Temperatur *R.* VI. 95.
Poincaré, L., Galvanische Elemente mit geschmolzenen Salzen. *R.* VI. 83.
— Geschmolzene Elektrolyte. *R.* VI. 594.
— Polarisation d. Elektroden. *R.* VI. 373.
— Thermoelektrische Kräfte an der Berührungsstelle eines Metalles und geschmolzenen Salzes. *R.* VI. 83.
Popper, J., Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme. *R.* V. 268.
Potilitzin, A., Strontiumchlorat und dessen Zersetzung beim Erhitzen. *R.* V. 92.
— Geschwindigkeiten der Zersetzung von Calciumchlorat. *R.* VI. 88.
Prange, J. A., Allotropischer Zustand des Silbers. *R.* VI. 596.
Pullinger, F., Wirkung des Zinks auf verdünnte Schwefelsäure. *R.* VI. 365.

Ramsay, W., Stickstofftrioxyd und -tetroxyd. V. 221.
— Stickstofftrioxyd und -hyperoxyd. *R.* VI. 192.
Raoult, F. M. u. A. Recoura, Dampfspannung essigsaurer Lösungen. V. 423.
Recoura, A., siehe Raoult, F. M.
— Isomere Zustände des Chrombromids. *R.* VI. 375.
Reicher, L. Th., s. van Deventer, Ch. M.
— u. Ch. M. van Deventer, Eigentümlichkeiten von Kupferchloridlösungen. V. 559.
Reissert, A., Chinolin und seine Derivate. *R.* V. 96.
Remsen, J., Anorganische Chemie. *R.* VI. 383.
Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. (2). V. 436; (3.) VI. 193.
Richarz, F., siehe v. Helmholtz, R.
— Leidenfrostsches Phänomen an den Elektroden. *R.* VI. 590.
— Polarisation, Galvanische. *R.* VI. 590.
— Polarisation von Platinelektroden. *R.* V. 284.
— Widerstand von Zersetzungszellen. *R.* VI. 590.
Riecke, E., Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systems. VI. 411.
— Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse. VI. 564.
— Stufenweise Dissociation und über die Dampfdichte des Schwefels. VI. 430.
— Theorie der Zustandsänderungen eines aus einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systems. VI. 268.
Rilliet, A. A., siehe J. L. Soret.
Rimbach, E., Korrektion der Thermometerablesungen. *R.* V. 285.
Röntgen, W. C., Elektrische Eigenschaften des Quarzes. *R.* V. 268.
Roozeboom, H. W. B., Hydratierung des Thoriumsulfats. V. 198.
— Verbindungen der Alkalimetalle mit dem Ammoniak. *R.* V. 278.
Roscoe, H. E. u. A. Schuster, Spektralanalyse. *R.* V. 613.
Roux, L., siehe Ph. Barbier.
Rüdorff, F., Konstitution der Lösungen. *R.* VI. 381.
Rydberg, J. R., Bau der Linienspektren. V. 227.

Sabanejew, A., Kryoskopische Untersuchungen der Kolloide. *R.* V. 192. *R.* VI. 88.
de Saloff, N., Dampfdruckformel. *R.* V. 84.
Schall, O., Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck. *R.* VI. 381.
Schmidt, G. C., Volumänderung beim Lösen in Wasser. *R.* VI. 91.
Schneider, E. A., Relative Basicität der Sesquioxydhydrate des Eisens und Aluminiums. *R.* VI. 285.
Schneider, L., Chemisch gebundenes Wasser. *R.* VI. 591.
Schrauf, W., siehe A. Velde.
Schröder, J., Löslichkeit der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln. *R.* VI. 88.
Schuster, A, siehe H. E. Roscoe.
Schütt, F., Molekularrefraktion fester Verbindungen in Lösungen. V. 349.
Seyffart, J., Rotationsdispersion zirkular polarisierender Substanzen. *R.* VI. 590.

Siegfried, M., Hämoglobin. *R.* VI. 379.
Skraup, H., Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure. *R.* VI. 366.
Sohncke, L., Schliessliche Dicke eines auf Wasser sich ausbreitenden Öltropfens. *R.* VI. 90.
Soret, J. L. u. A. A. Rilliet, Absorption der ultravioletten Strahlen. *R.* V. 275.
Speranski, Einfluss von Glasoberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. V. 607.
Speyers, Cl. L., Elektromotorische Kraft der Metallsalze. *R.* VI. 92.
Stefan, J., Diffusion von Säuren und Basen. *R.* V. 93.
— Verdampfung und Auflösung als Vorgänge der Diffusion. *R.* VI. 368.
Stohmann, F., Kalorimetrische Untersuchungen. *R.* V. 88. *R.* VI. 366.
— Verbrennungswärmen organischer Verbindungen. VI. 334.
— A. Kleber u. H. Langbein, Wärmewert des Methylalkohols und fester Methyläther. *R.* V. 88.
— u. H. Langbein, Kalorimetrische Untersuchungen. *R.* VI. 382.
Streintz, F., Theorie des Sekundärelements. *R.* V. 90.
— u. G. Neumann, Theorie des Sekundärelements. *R.* VI. 370.

Tammann, G., Isomerie der Metaphosphate. VI. 122.
—Leitvermögen von Niederschlagsmembranen. VI. 237.
Thomson, J. J., Durchgang der Elektrizität durch heisse Gase. *R.* V. 610.
Thorpe, T. E. u. A. E. Tutton, Phosphorigsäureanhydrid. *R.* VI. 192.
Timofejew, W., Absorption von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Alkohol. VI. 141.
— Ausströmung der Gase durch eine enge Öffnung bei verschiedenen Temperaturen. VI. 586.
Trötsch, J., Einfluss des Krystallwassers auf die elektrische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen. *R.* VI. 597.
Trussewitsch, A. A., Oberflächenspannung der Halogene. VI. 360.
Tuma, J., siehe F. Exner.
Tumlirz, O., Das mechanische Äquivalent des Lichtes. *R.* V. 87.
v. Türin, V., Molekulargewichte der Metalle. V. 340.
Tutton, A. E., s. T. E. Thorpe.

Velde, A., W. Schauf, V. Löwenthal u. J. Bechhold, Handlexikon der Naturwissenschaften u. Medizin. *R.* VI. 384.
Vicentini, G., Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts in der Nähe des Schmelzpunktes. *R.* VI. 591.
Voigt, W., Elastische Symmetrie des Dolomit. *R.* VI. 286.
Vorce, L. D., s. W. M. Burton.

Waals, J. D. van der, Molekulartheorie eines Körpers aus zwei Stoffen. V. 133.
Wagner, J., Innere Reibung von Flüssigkeiten. V. 31.
Wald, F., Die Energie und ihre Entwertung. *R.* V. 96.
Walden, P., s. C. A. Bischoff.
Walker, J., Löslichkeit und Schmelzwärme. V. 193.
Walter, A., Neuere Ansichten d. physikalischen Chemie. *R.* VI. 90.
— B., Brechungskoeffizienten der Salzlösungen. *R.* VI. 86.
Warburg, E., Theorie der galvanischen Polarisation. *R.* VI. 368.
— Theorie des Voltaschen Elements u. d. galvanischen Polarisation. *R.* V. 90.
Wassilieff, M., s. N. Menschutkin.
Weeren, J. M., Atomgewichtsbestimmung des Mangans. *R.* VI. 366.
Werner, E., s. P. Alexejew.
Wershoven, F. J., Leitungsvermögen v. Kadmiumsalzen. V. 481.
Weyr, H. E., s. G. v. Escherich.
Wiedemann, E., Farbe d. Jodes. *R.* VI. 598.
— Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. *R.* V. 191.
Wiener, O., Stehende Lichtwellen. *R.* VI. 90.
Wildermann, M., Siedetemperaturkurven der Körper. *R.* VI. 382.
Willgerodt, C. W., räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Verbindungen. *R.* V. 611.
Winkelmann, A., Dampf aus Flüssigkeitsgemischen. *R.* V. 282.
Winkler, Cl., Reaktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium. *R.* V. 285, 612.
Wirtz, K., Wasserdampfkalorimeter zur Bestimmung von Verdampfungswärmen. *R.* VI. 191.
Wohl, A., Kenntnis des Kohlehydrat. *R.* VI. 381.

Young, S., Siedepunkte, Molekularvolume u. chemische Eigenschaften der Flüssigkeiten. *R.* VI. 595.

Sach-Register zu Band V und VI.

Absorption der ultravioletten Strahlen. V. 275.
— von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und Alkohol. VI. 141.
Adipin- und Glutarsäuren, substituierte, Affinität ders. V. 405.
Affinitätsgrössen organischer Säuren. V. 385; VI. 289.
Affinitätskoeffizienten d. Alkylhaloide u. d. organischen Amine. V. 589.
— — u. d. Amine VI. 41.
— Bestimmung ders. V. 289.
Aktinometrie VI. 95.
Alkalimetalle, Verbindungen ders. mit Ammoniak V. 278; VI. 84.
Alkaloide, Reaktionen d. Salze ders. VI. 378.
Alkoholhydrate, vermeintliche VI. 10.
Alkylhaloide, Affinitätskoeffizienten ders. V. 589; VI. 41.
Aluminiumfluorid, Neutralisation dess. V. 259.
Amalgame, zur Kenntnis ders. V. 467.
Amide, Bildungswärme ders. VI. 377.
Amine, organische, Affinitätskoeffizienten ders. V. 589; VI. 41.
Analogie zwischen der Materie im gasförmigen Zustande und im Zustande verdünnter Lösungen VI. 368.
Anorganische Chemie VI. 383.
Aperiodische Präzisionswage V. 611.
Arbeit, grösste, Gesetz ders. V. 242.
Arsen, thermische Untersuchungen über d. allotropischen Zustände dess. VI. 84.
Asparaginsäure, Verwandtschaften ders. V. 272.
Athenyltricarbonsäureester, substituierte, physikalische Konstanten ders. V. 612.
Ätherbildung, Geschwindigkeit ders. V. 289.
Auflösung u. Verdampfung als Vorgänge d. Diffusion VI. 368.
Ausdehnung v. Körpern bei Zuführung gleicher Wärmemengen VI. 281.
Ausströmung der Gase durch eine enge Öffnung bei verschiedenen Temperaturen VI. 586.
Avidität V. 11.

Benzoësäuren, substituierte, Affinität ders. V. 386.
Benzol, Anwendbarkeit dess. zu kryoskopischen Untersuchungen V. 94.
Berthollet, Gesetze v. dems. VI. 376.
Berylliumfluorid, Neutralisation dess. V. 259.
Beständigkeit d. Salze VI. 377.
Biologische Wirkung u. optische Eigenschaften V. 217.
Blei, Dimorphie dess. V. 286.
Bleithiosulfat, Bildung dess. VI. 84.
— Zersetzung dess. durch die Wärme VI. 85.
Blutkörperchen, rote u. isotonische Koeffizienten VI. 319.
Borsäure, Verhalten ders. gegen Mannit VI. 58.
— — gegen Weinsäure VI. 67.
Brechungsexponenten normaler Salzlösungen V. 283.
Brechungskoeffizienten der Salzlösungen VI. 86.
Brechungsvermögen der Doppelsalze in Lösung V. 275.
— d. einfachen Salze in Lösung V. 275.
— molekulares, gelöster Salze VI. 374.
— chemischer Verbindungen VI. 87.
— organischer Verbindungen V. 281.
— u. Volumänderung beim Mischen von zwei Flüssigkeiten VI. 161.
Brechungs- und Zerstreuungsvermögen bei aromatischen Verbindungen V. 280.

Calciumchlorat, Geschwindigkeit d. Zersetzung dess. VI. 88.
Charakteristische Temperaturen, Drucke und Volume V. 270.
Chemical Arithmetic VI. 601.
Chinolin u. seine Derivate V. 96.
— Sulfurierung dess. VI. 490.
Chlor, Wirkung dess. auf Wasser im Licht VI. 367.
Chlorsilber, Wirkung des Lichts auf dass. V. 191.
Chlorwasserstoffsäure, freie Reagens auf dies. V. 522.
Chrombromid, isomere Zustände dess. VI. 375.

Coëxistierende Phasen, geometrische Repräsentation ders. VI. 271.
Cuprichlorid, gesättigte Lösungen der Verbindungen dess. V. 97.
Cyanamidoverbindungen, A. G. VI. 304.

Daltonsches Gesetz VI. 92.
Dampf aus Flüssigkeitsgemischen V. 282.
Dampfdichte V. 267.
— Bestimmung ders. VI. 5.
— — bei geringem Druck V. 191.
— Bestimmung unter vermindertem Druck VI. 381.
Dampfdrucke von Lösungen VI. 376.
Dampfdruckformel V. 84.
Dampfspannung essigsaurer Lösungen V. 423.
Dampfspannungen, Messung ders. nach d. statischen u. dynamischen Methode VI. 594.
— wässeriger Salzlösungen V. 89.
Dampfstrahl, Einwirkung chemischer u. elektrischer Prozesse auf dens. VI. 373.
Dichte, absolute, eines Gases VI. 595.
Diffusion bei festen Lösungen V. 325.
— Molekulartheorie ders. VI. 564.
— v. Säuren u. Basen V. 93.
Dimetaphosphate VI. 124.
Dimorphismus d. Baryts VI. 366.
Dispersion wässeriger Lösungen VI. 84.
— von Salzlösungen VI. 84.
— der organischen Verbindungen VI. 374; VI. 377; VI. 378.
Dissociation, stufenweise, Gesetz ders. VI. 430.
— stufenweise, u. über die Dampfdichte d. Schwefels VI. 430.
— der Gase VI. 373.
— in Lösungen VI. 86.
— des Oxyhämoglobins V. 86.
— der Salzhydrate VI. 93.
Dissociationsdruck V. 279.
Dolomit, elastische Symmetrie dess. VI. 286.
— Tetartoëdrie dess. V. 270.
Dolomitreihe, Isomorphismus in ders. VI. 227.
Doppelsalze, Lösungen ders. VI. 97.
Drehung, spezifische, der Weinsäure u. ihrer Salze VI. 88.
Drehungsvermögen chemischer Verbindungen VI. 87.
— Einfluss d. chemischen Konstitution auf den Sinn und Wert dess. VI. 86.
Druck im Innern d. Flüssigkeiten V. 526.

Elastische Symmetrie d. Dolomit VI. 286.
Elastizität des Glases, Änderung ders. mit der Temperatur VI. 375.
Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände VI. 71.
Elektrizität, Durchgang ders. durch heisse Gase V. 610.
Elektrizitätserregung zwischen Gasen u. Flüssigkeiten V. 91.
Elektrizitätsleitung fester u. geschmolzener Salze VI. 286.
Elektrolyse, Molekulartheorie ders. VI. 564.
— fetter Säuren V. 192.
Elektrolyte, geschmolzene VI. 594.
Elektrolyten, Erregung v. Elektrizität u. Wärme in dens. V. 609.
Elektromotorische Kraft d. Metallsalze VI. 92.
— Kräfte v. Metallen in verschiedenen Elektrolyten VI. 371.
— — an Salzlösungen v. verschiedener Konzentration VI. 596.
Endothermische Prozesse, freiwillige V. 242.
Energie, die, u. ihre Entwertung V. 96.
Entladung in Gasen V. 93.

Feste Körper, Beteiligung ders. an dem chemischen Gleichgewicht VI. 1.
Fliessen fester Körper VI. 94.
Flüchtigkeit d. Kohlenstoffverbindungen VI. 379.
Fluor, Darstellung u. die Dichte dess. V. 274.
Flüssigkeiten, Volum ders. u. seine Beziehung zu Druck u. Temperatur VI. 380.
Fumarsäure, Synthese ders. VI. 96.
Fundamentalgleichungen von Gibbs VI. 268.
Funken, elektrische, u. eine Flamme V. 87.

Galvanische Elemente m. geschmolzenen Salzen VI. 83.
Galvanomagnetischer Strom im Wismut VI. 286.
Gasanalytische Methoden V. 287.
Gasdichte, Bestimmung ders. V. 84.
Gase, verflüssigte, latente Wärme ders. VI. 380.
Gasvolumeter V. 612.
Gefrierpunkte von Lösungen V. 383.
Gefrierpunktsbestimmungen, Anwendung ders. zur Ermittelung der Vorgänge in Lösung VI. 385.
Gewicht, spezifisches, isomorpher Mischungen VI. 235.
Gewichte, spezifische VI. 379.
Gleichgewicht, chemisches, Beteiligung fester Körper an dems. VI. 1.
— eines Systems v. Körpern VI. 269.

Gleichgewicht d. Verteilung d. Wasserstoffs zwischen Chlor u. Sauerstoff V. 85.
Gleichgewichte u. gegenseitige Verdrängung der flüchtigen Basen VI. 378.
Gleichgewichtserscheinungen eines aus mehreren Phasen zusammengesetzten Systemes VI. 411.
Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten V. 1.
Gleichgewichtszustand der Konzentration verschiedener Temperaturen V. 274.
Gleichung von van der Waals, die Konstante *b* ders. VI. 371.
Gluconsäure, optische Isomeren ders. VI. 382.
Glutar- u. Adipinsäuren, substituierte, Affinität ders. V. 405.
Gold, Atomgewicht dess. VI. 362.
Grundzüge der theoretischen Chemie. VI. 599.

Halogene, Oberflächenspannung ders. VI. 360.
Hämoglobin VI. 379.
Handlexikon der Naturwissenschaften und Medizin. VI. 384.
Harnsäure, Bildungswärme ders. VI. 376.
Hauptsatz, zweiter, der mechanischen Wärmetheorie V. 191.
Hexametaphosphate VI. 130.
Hydroxylamin, Bildungswärme u. Reaktionen dess. VI. 87.
Hyposulfite, metallische VI. 380.

Inosite, isomere VI. 375.
Jod, Farbe dess. VI. 598.
— Molekulargrösse dess. V. 76.
— Molekulargrösse in Lösungen VI. 358.
— Zustand dess. in Lösungen V. 277.
Jonen, Wandern ders. bei Jodsilber V. 89.
Iridium, Chlorsalze u. Atomgewicht dess. VI. 375.
Isodimorphe Beziehungen V. 452.
Isomorphismus, Beiträge zur Kenntnis dess. V. 436; VI. 193.
Isothermen, empirische u. theoretische, v. Gemengen v. mehr als zwei Stoffen VI. 153; VI. 407.
Isotonische Koeffizienten und die roten Blutkörperchen VI. 319.
Isozimmtsäure V. 268.

Kadmium, Atomgewicht dess. VI. 592.
Kadmiumsalze, Leitungsvermögen ders. V. 481.
Kalammonium und Natrammonium, Bildungswärme ders. V. 278.
Kalium u. Natrium, Verbindungen ders. m. Ammoniak V. 277.
Kaliumchlorid, gesättigte Lösungen der Verbindungen dess. V. 97.
Kaliumsulfat u. Natriumsulfat, Isomorphismus zwischen dens. VI. 205.
Kalorimeter, neue Form dess. V. 286.
Kalorimetrische Untersuchungen V. 88; VI. 366; VI. 382.
Kampfer, Drehvermögen dess. VI. 378.
Katalytische Erscheinung VI. 366.
— Spaltung des salpetrigsauren Ammoniaks. VI. 597.
Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 1—12. V. 613.
Kobaltbasen, Konstitution ders. VI. 362.
Kohlehydrate, Kenntnis ders. VI. 381.
Kohlendioxyd, Dichte u. Oberflächenspannung der Lösungen dess. V. 281.
Kohlenstoffatome, Aufhebung d. freien Drehbarkeit ders. V. 611.
Kolloide, kryoskopische Untersuchungen ders. V. 192; VI. 88.
Konvektion, elektrische, elektromagnetische Wirkung ders. V. 87.
Kritische Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Konstitution. VI. 578.
Kritischer Koeffizient u. Molekularkonstitution der Stoffe beim kritischen Punkt VI. 372.
Krystalle, Symmetrie ders. V. 269.
— tropfbarflüssige VI. 192.
Krystallinische Flüssigkeiten, Struktur ders. V. 427.
Krystallisationsmikroskop, Verbesserungen dess. VI. 285.
Krystallographisch-chemische Tabellen. VI. 599.
Krystallwasser, Einfluss dess. auf d. elektrische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen. VI. 597.
Kupferchloridlösungen, thermische, Eigentümlichkeiten ders. V. 559.

Lackmus, Wirkung d. Säuren auf dass. V. 609.
Landoltsche Pipette V. 101.
Lehrbuch der organischen Chemie. VI. 601.
Leidenfrostsche Phänomen an den Elektroden. VI. 590.
Leitfaden f. d. Darstellung chemischer Präparate. VI. 600.
Leitfähigkeit d. Metalle V. 274.
— d. Phenols u. d. Oxybenzoësäuren VI. 86.
— d. Verbindungen d. Ammoniaks und Anilins m. den Oxybenzoësäuren VI. 374.
Leitungsfähigkeit, elektrische, einiger Lösungen V. 250.
— elektrische, v. Salzlösungen, Einfluss d. Krystallwassers auf dies. VI. 597.

Leitungsvermögen v. Kadmiumsalzen V. 481.
Leitvermögen v. Niederschlagsmembranen VI. 237.
Licht, das mechanische Äquivalent dess. V. 87.
— monochromatisches V. 88
— Wirkung dess. auf Chlorsilber V. 191.
Lichtbogen, elektrischer, Einwirkung dess. auf gasförmige Körper VI. 90.
Lichtwellen, stehende VI. 90.
Linienspektren, Bau ders. V. 227.
Löslichkeit der Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln VI. 88.
— v. dissociierten Körpern, gegenseitige Beeinflussung ders. VI. 241.
— Anwendung d. Thermodynamik auf dies. V. 127.
— vermehrte VI. 385.
— u. osmotischer Druck VI. 18.
— u. Schmelzwärme V. 193.
Löslichkeitsbestimmung, Apparate zu ders. V. 99.
Löslichkeitskoeffizienten, Bestimmung ders. VI. 481.
Löslichkeitsverminderung, Gesetzmässigkeiten ders. VI. 250.
Lösungen, Abweichungen v. d. Gasgesetzen in dens. V. 53.
— Dissociation in dens. VI. 86.
— Erstarrungspunkte ders. V. 384.
— Gefrierpunkte ders. V. 383.
— Konstitution ders. VI. 381.
— Natur ders. VI. 95, 190.
— Theorie ders. V. 284.
— feste u. Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern V 322.
Lösungsenergie v. Flüssigkeiten V. 181.
— auf d. Oberfläche v. Flüssigkeiten V. 68.
Lösungsmittel, Einfluss ders. auf die Reaktionsgeschwindigkeit VI. 41.
Lösungswärmen übersättigter Salzlösungen VI. 379.
Luftelektrische Erregung VI. 96.

Magnesium, Atomgewicht dess. VI. 362.
Magnetische Drehung V. 286.
Magnetismus, Abhängigkeit dess. v. d. Temperatur VI. 95.
Maleïnsäure, Übergang ders. in Fumarsäure VI. 366.
Maleïnsäureanhydrid, Hydrationswert dess. VI. 85.
Malonate des Lithiums VI. 378.
Mangan, Atombestimmung dess. VI. 366.
Mannit, Verhalten dess. gegen Borsäure VI. 58.
Mass und Gewicht, internationale General-Konferenz für dies. V. 612.
Maximaltension bei festen Lösungen V. 330.
Metalle, Einfluss ders. auf d. Erstarrungspunkt d. Natriums V. 93.
— Molekulargewichte ders. V. 340.
Metallkontaktpotentialdifferenz VI. 597.
Metaphosphate, Isomerie ders. VI. 122.
Methylalkohol, Wärmewert dess. V. 88.
Methyläther, fester, Wärmewert dess. V. 88.
Molekulargewicht beim kritischen Punkt VI. 374.
— d. Schwefeldichlorids VI. 286.
Molekulargewichte, Bestimmung ders. n. der Siedemethode VI. 437.
— der Metalle V. 340; VI. 190.
Molekulargewichtsbestimmung, eine neue Anwendung des Gefrierapparates zu ders. VI. 27; VI. 573.
— bei festen Körpern V. 336.
— neues Prinzip ders. VI. 16.
Molekularrefraktion d. Nitrate VI. 382.
— fester Verbindungen in Lösungen V. 349.
— Stickstoff enthaltender Substanzen VI. 552.
Molekulartheoretische Betrachtungen üb. d. elektrolytische Dissociation VI. 403.
Molekulartheorie der Diffusion u. Elektrolyse VI. 564.
— eines Körpers a. zwei Stoffen V. 133.
Molekularvolumina u. Siedepunkte, Gesetze ders. V. 374.
— — u. chemische Zusammensetzung d. Flüssigkeiten VI. 595.
Molekularzustand der Stoffe beim kritischen Punkt V 275.
Monatshefte für Mathematik u. Physik V. 95.
Morphotropie VI. 193.
Morphotropische Beziehungen VI. 593.

Natriumphosphit u. Natriumpyrophosphit, kalorimetrische Untersuchung ders. V. 277.
Natriumsulfat u. Kaliumsulfat, Isomorphismus zwischen dens. VI. 205.
Natrium- und Bleithiosulfat, Doppelverbindungen ders. VI. 85.
Natriumthiosulfat, Wirkung dess. auf Silbersalze VI. 85.
Naturwissenschaftliche Anwendung der Integralrechnung VI. 600.
Neutralisationswärme einiger aromatischer Verbindungen V. 92.
Niederschlagsmembranen, Leitvermögen ders. VI. 237.
Nitrate, Molekularrefraktion ders. VI. 382.
Nomenklatur d. organischen Verbindungen V. 267.

Oberflächendruck, Gesetze dess. VI. 379.
Oberflächenspannung, Gesetze ders. VI. 379.
— der Halogene VI. 360.
— von polarisiertem Quecksilber VI. 92.
— und Polarisation V. 279.
Okklusion des Wasserstoffs V. 282.
Öltropfen, schliessliche Dicke dess. beim Ausbreiten auf Wasser VI. 90.
Osmotischer Druck V. 383; VI. 187.
— bei festen Lösungen V. 327.
— indirekte Messung dess. VI. 34.
— Natur dess. VI. 190.
— Theorie dess. VI. 367.
— v. Standpunkte d. kinetischen Gastheorie VI. 474.
— Wesen dess. V. 23; V. 174.
Osmotischer Versuch VI. 37.

Periodisches Gesetz, Ausdruck dess. V. 91.
Phenol, Sulfurierung dess. VI. 490.
Phenole, A. G. VI. 290.
Phosphor, Molekulargrösse dess. V. 76.
— — in Lösungen VI. 358.
Phosphorigsäureanhydrid VI. 192.
Photographie, ausführliches Handbuch ders. VI. 384.
Physikalische Chemie, neuere Ansichten über dies. VI. 90.
— Krystallographie VI. 599.
Platinspiegel, elektrisch-polarisierte, Beobachtungen an dens. VI. 287.
Platintetrachlorid, Bildungswärme dess. V. 274.
Polarisation VI. 94.
— der Elektroden VI. 373.
— galvanische VI. 590.
— galvanische, Theorie ders. V. 90; VI. 368.
— v. Platinelektroden V. 284.
— u. Oberflächenspannung V. 279.
Polycarbonsäuren des Benzols, Affinität ders. V. 398.
Potentialdifferenz b. d. Berührung eines Metalls und einer Flüssigkeit V. 270.
— zwischen Elektroden u. Elektrolyten VI. 94.
— zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte VI. 287.
Prüfungsanstalt für Thermometer V. 83.
Pyridin- u. Thiazolabkömmlinge, Affinität ders. V. 417.

Quarz, elektrische Eigenschaften dess. V. 268.

Raoultsche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung. VI. 593.
Raoultsches Gesetz, Einschränkung dess. V. 601.
Raumerfüllung, Einfluss ders. auf den chemischen Prozess VI. 192.
Reaktionsgeschwindigkeit, Einfluss von Glasoberflächen auf dies. V. 607.
— Einfluss ders. auf die Lösungsmittel VI. 41.
Refraktion von Allyl- und Propenylbenzolderivaten VI. 91.
Refraktionsvermögen d. Schwefeldichlorids VI. 286.
Reibung, innere, v. Flüssigkeiten V. 31.
— v. Salzlösungen VI. 365.
Ringsysteme, sechsgliedrige, Theorie ders. VI. 285.
Rotationsdispersion zirkular polarisierender Substanzen. VI. 590.

Salzbildung in alkoholischer Lösung V. 177.
Salze, gegenseitiger Ersatz ders. in gemengten Lösungen V. 276.
— Zersetzung ders. d. Wasser V. 16.
Salzlösungen, normale, Brechungsexponenten ders. V. 283.
— Reibung ders. VI. 365.
Sauerstoff, Atomgewicht dess. VI. 364.
— u. Wasserstoff in Wasser u. Alkohol, Absorption ders. VI. 141.
Sauerstoffverbindungen d. Magnesium, Reduktion ders. V. 285; V. 612.
Säuren, organische, Affinität ders. VI. 289.
Schmelzpunkt isomorpher Mischungen V. 601.
Schmelzpunktssteigerung bei festen Lösungen V. 332.
Schmelzwärme u. Löslichkeit V. 193.
Schwefel, Dissociation u. üb. die Dampfdichte dess. VI. 430.
— Molekulargrösse dess. V. 76.
— Molekulargrösse in Lösungen VI. 358.
— Untersuchungen üb. dens. V. 269.
Schwefeldichlorid, Molekulargewicht und Refraktionsvermögen dess. VI. 286.
Schwefelhaltige Verbindungen, einige, Verbrennungswärme ders. VI. 376.
Schwefelwasserstoff, Teilung dess. zwischen den Metallen zweier gelöster Salze VI. 378.
Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes. VI. 590.
Sekundärelement, Theorie dess. V. 90; VI. 370.
Selen, Untersuchungen üb. dass. V. 269.
Sesquioxydhydrate des Eisens u. Aluminiums, relative Basicität ders. VI. 285.
Siedemethode, Bestimmung von Molekulargewichten nach ders. VI. 437.
Siedepunkte u. Molekularvolumina, Gesetze ders. V. 374.

Siedepunkte u. chemische Zusammensetzung d. Flüssigkeiten. VI. 595.
Siedetemperaturkurven der Körper VI. 382.
Silber, allotropischer Zustand dess. VI. 596.
Spektra, fundamentale Eigenschaft ders. VI. 87.
Spektralanalyse V. 613.
Spektralapparat V. 285.
Spektroskop, Anwendung dess. V. 88.
Spezifische Anziehungen in Salzlösungen VI. 115.
— Wärmen d. Sulfide und Selenide des Silbers und Kupfers V. 282.
Spinodalkurve V. 167.
Spinodallinie V. 144.
Stahl u. Eisen, Wirkung fremder Stoffe in dens. VI. 83.
Steighöhen der Lösungen in Kapillarröhren V. 233.
Stein der Weisen V. 192.
Stereochemie stickstoffhaltiger Körper V. 611.
Stereochemisch-mechanische Betrachtungen V. 611.
Stereochemische Forschung, Ergebnisse und Ziele ders. V. 612.
— Studien V. 611.
Stickstoff enthaltende Substanzen, Molekularrefraktion ders. VI. 552.
Stickstoffhaltige Verbindungen, räuml. Anordnung d. Atome in dens. V. 611.
Stickstoffoxydul, Dichte u. Oberflächenspannung d. Lösungen dess. V. 281.
Stickstofftetroxyd V. 221.
— Leitungsfähigkeit dess. V. 69.
Stickstofftrihyperoxyd VI. 192.
Stickstofftrioxyd V. 221.
Stickstoffverbindungen, wichtigste, Verbrennungswärme ders. VI. 374.
Strahlung verbrannter Gase V. 267.
Strontiumchlorat, Zersetzung dess. beim Erhitzen V. 92.
Substitutionsabkömmlinge d. Chlorammoniums V. 276.
Sulfurierung d. Chinolins u. d. Phenols. VI. 490.
Synthese von Dicarbonsäuren VI. 190.

Tacnodalpunkte V. 141.
Teilungen von Lösungen mit komplexer Funktion V. 271.
Temperatur, kritische, d. konstanten Gemenges V. 141.
Tetrahydrat der Schwefelsäure V. 383.
Theorien von van der Waals V. 269.
Thermochemie, Anwendung ders. V. 85.
Thermodynamik, Anwendung ders. und Löslichkeit V. 127.
Thermodynamische Erscheinungen, mechanisches Bild ders. V. 272.
Thermo-electric Measurement of high Temperatures V. 615.
Thermoelektrische Kräfte a. d. Berührungsstelle eines Metalles u. geschmolzener Salze VI. 83.
— Ströme in Krystallen V. 191.
Thermometerablesungen, Korrektion derselben V. 285.
Thermométrie de précision V. 615.
Thermoregulator V. 100.
Thoriumsulfat, Hydratierung dess. V. 198.
Toter Raum b. chemischen Reaktionen V. 529.
Traubenzucker, optische Isomeren dess. VI. 382.
— u. optisch aktive Substanzen, Krystallform ders. V. 270.
Trimetaphosphate VI. 124.
Tropfelektroden V. 273.
— Lösung d. Problems ders. VI. 369.

Umwandlungsintervall bei den Doppelsalzen V. 109.
Umwandlungswärmen d. Sulfide u. Selenide des Silbers und Kupfers V. 282.
Urelement V. 286.

Valenzen, alkalische, Gleichheit ders. V. 85.
Veränderlichkeit galvanischer Elemente mit der Temperatur VI. 90.
Verbrennungswärme d. wichtigsten Stickstoffverbindungen VI. 374.
— und Konstitution organischer Verbindungen V. 566.
Verbrennungs-od. Bildungswärme, Vorausberechnung ders. V. 268.
Verbrennungswärmen einiger organischer Isomeren VI. 93.
— organischer Verbindungen VI. 334.
Verdampfung a. Mittel d. Wärmemessung VI. 190.
— u. Auflösung a. Vorgänge d. Diffusion VI. 368.
Verdampfungswärme VI. 191.
Verdrängung, gegenseitige, d. Haloide VI. 89.
— gegenseitige, d. Säuren VI. 89.
— des Wasserstoffs durch Haloide VI. 89.
Verdrängungen zwischen d. Sauerstoff und d. Halogenen VI. 93.
Voltasches Element, Theorie dess. V. 90.
Volumänderung beim Lösen v. Salzen in Wasser VI. 91.
— u. Brechungsvermögen beim Mischen v. zwei Flüssigkeiten VI. 161.

Wärme, tierische V. 271.
Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts in d. Nähe d. Siedepunktes VI. 591.
Wärmen, spezifische VI. 379.
Wärmetheorie, mechanische, zweiter Hauptsatz ders. V. 191.
Wärmewirkungen d. elektrischen Stromes an d. Grenze zwischen Metallen und Flüssigkeiten VI. 288.
Wasser, chemisch gebundenes VI. 591.
— Zusammensetzung dess. V. 383.
Wasserdampfkalorimeter VI. 191.
Wasserstoff, Struktur dess. VI. 593.
— u. Sauerstoff in Wasser u. Alkohol, Absorption ders. VI. 141.
Wasserstoffspektrum, zweites oder zusammengesetztes VI. 593.
Weinsäure, Verhalten ders. gegen Borsäure VI. 67.
Widerstand v. Zersetzungszellen VI. 590.
Wismut, Atomgewicht dess. VI. 96.

Zähigkeit, Änderung ders. beim Übergang vom flüssigen z. festen Zustande V. 610.
Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen u. ihre Beziehung zur chemischen Konstitution VI. 524.
Zink, Wirkung dess. auf verdünnte Schwefelsäure VI. 365.
Zirkularpolarisation einiger Tartrate VI. 598.
Zucker, Geschichte dess. V. 614.
Zuckerarten, einige, Untersuchungen VI. 376.
— synthetische, kryoskopisches Verhalten ders. V. 28.
Zuckersäure, optische Isomeren ders. VI. 382.
Zustandsänderungen eines a. einer Mehrzahl von Phasen bestehenden Systems, Theorie ders. VI. 268.
Zustandsgleichungen der Gase V. 273.
Zwei Materialien m. drei Fundamentalgesetzen nebst einer Theorie d. Atome V. 288.
Zweibasische Säuren, Affinität ders. V. 401.
Zwillingsbildung b. Chlorbaryum V. 285.
— d. Druck V. 86.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS in Upsala, M. BERTHELOT in Paris, J. W. BRÜHL in Heidelberg, H. LE CHATELIER in Paris, C. M. GULDBERG und P. WAAGE in Christiania, A. HORSTMANN in Heidelberg, H. LANDOLT in Berlin, O. LEHMANN in Karlsruhe, D. MENDELEJEW und N. MENSCHUTKIN in St. Petersburg, LOTHAR MEYER in Tübingen, VICTOR MEYER in Heidelberg, L. F. NILSON und O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Innsbruck, W. RAMSAY in London, F. M. RAOULT in Grenoble, R. SCHIFF in Modena, W. SPRING in Lüttich, F. STOHMANN in Leipzig, J. THOMSEN in Kopenhagen, T. E. THORPE in London

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM

VI. BAND. 6. HEFT.

MIT JOHN DALTON'S BILDNIS UND 11 FIGUREN IM TEXT,

NEBST TITEL, INHALT UND REGISTER ZUM V. UND VI. BANDE.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1890.

Ausgegeben am 31. Dezember 1890.

Inhalt.

Seite

J. W. Doyer, Zur Bestimmung von Löslichkeitskoeffizienten 481

H. Fulda, Über die Sulfurierung des Chinolins und des Phenols. (Mit 10 Text-Figuren) 490

R. Gartenmeister, Die Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution 524

R. Loewenherz, Über die Molekularrefraktion Stickstoff enthaltender Substanzen 552

E. Riecke, Molekulartheorie der Diffusion und Elektrolyse 564

W. Nernst, Über eine neue Verwendung des Gefrierapparates zur Molekulargewichtsbestimmung 573

E. Heilborn, Über den Zusammenhang der kritischen Daten der Flüssigkeiten mit ihrer chemischen Konstitution 578

W. Timofejew, Über die Ausströmung der Gase durch eine enge Öffnung bei verschiedenen Temperaturen. (Mit 1 Text-Figur) 586

Referate: 126. J. Seyffart: Über eine Methode zur Bestimmung der Rotationsdispersion zirkular polarisierender Substanzen. — 127. P. Drude: Bemerkung zu der Arbeit des Herrn O. Wiener: Stehende Lichtwellen und die Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes. — 128. F. Richarz: Über das Leidenfrostsche Phänomen an den Elektroden, den Widerstand von Zersetzungszellen und die galvanische Polarisation. — 129. G. Vicentini: Die Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts in der Nähe des Schmelzpunktes. Untersuchung der Wärmeausdehnung des geschmolzenen Wismuts nach der hydrostatischen Methode. — 130. L. Schneider: Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser). — 131. A. Patridge: Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Kadmium. — 132. W. C. Brögger: Über die morphotropischen Beziehungen des Pinakioliths und des Trimerits zu verwandten Mineralien. — 133. A. Grünwald: Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspektrum von B. Hasselberg und die Struktur des Wasserstoffs. — 134. F. Bauke: Die Raoultsche Gefriermethode für die Molekulargewichtsbestimmung und ihr Nutzen für die chemische Forschung. — 135. G. W. Kahlbaum: Über die Messung der Dampfspannungen nach der statischen und dynamischen Methode. — 136. L. Poincaré: Untersuchungen über geschmolzene Elektrolyte. — 137. J. Joly: Über eine Methode zur Bestimmung der absoluten Dichte eines Gases. — 138. Orme Masson: Über die Beziehung zwischen den Siedepunkten, Molekularvolumen und der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten. — 139. Sydney Young: Über die Beziehung zwischen den Siedepunkten, Molekularvolumen und chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten. — 140. A. J. A. Prange: Über einen allotropischen Zustand des Silbers. — 141. F. Paschen: Elektromotorische Kräfte an der Grenzfläche chemisch gleicher Salzlösungen von verschiedener Konzentration. — 142. Derselbe: Eine Metallkontaktpotentialdifferenz. — 143. O. Loew: Katalytische Spaltung des salpetrigsauren Ammoniaks. — 144. J. Trötsch: Über den Einfluss des Krystallwassers auf die elektrische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen. — 145. E. Wiedemann: Optische Notizen. Über die Farbe des Jodes. — 146. J. H. Long: Über die Zirkularpolarisation einiger Tartrate 590

Bücherschau: A. Fock: Krystallographisch-chemische Tabellen. — L. Meyer: Grundzüge der theoretischen Chemie. — Th. Liebisch: Physikalische Krystallographie. — H. Ambel: Leitfaden für die Darstellung chemischer Präparate. — A. Fuhrmann: Naturwissenschaftliche Anwendungen der Integralrechnung. — W. Ditimar: Chemical Arithmetic. Part. I. — V. Meyer und P. Jacobson: Lehrbuch der anorganischen Chemie. I. Band. 1. Hälfte 599

Autoren-Register zum V. u. VI. Band 603

Sach-Register zum V. u. VI. Band 610

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, beziffierten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden auch; werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt W. Ostwald.*

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*